

N° d'ordre 317

Année 1963

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri MATHAIS

Licencié ès-Sciences
Ingénieur chimiste F.C.S.L.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA FLAMME MÉTHANE-AMMONIAC-OXYGÈNE
ET SON APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

M. J. JANIN	Président
MM. J. COLONGE M. DUFAY	} Examineurs

1963

N° d'ordre 317

Année 1963

THESES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Henri MATHAIS

Licencié ès-Sciences
Ingénieur chimiste F.C.S.L.

PREMIÈRE THÈSE

ÉTUDE DE LA FLAMME MÉTHANE-AMMONIAC-OXYGÈNE
ET SON APPLICATION A LA SYNTHÈSE DE L'ACIDE CYANHYDRIQUE

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Soutenues le 5 Juillet 1963 devant la Commission d'Examen

M. J. JANIN

Président

MM. J. COLONGE

M. DUFAY

} Examinateurs

1963



UNIVERSITE DE LYON

FACULTE DES SCIENCES

Doyens honoraires

MM. LONGCHAMBON, DOUIN, MOUSSA, GAUTHIER Henri

Professeurs honoraires

MM. LOCQUIN, de LARAMBERGUE, SOLLAUD, MENTZER, MOUSSA,
JAFFARD, DOUIN, EYRAUD Henri

Doyen

M. BRACONNIER

Assesseur

M. MESNARD

Professeurs

MM. LONGCHAMBON	Minéralogie
DEJARDIN	Physique générale
COURTY	Chimie-Physique
PRETTRE	Chimie industrielle
KUHNER	Botanique
MALECOT	Mécanique rationnelle et appliquée
PARIS	Chimie minérale
AUMERAS	Chimie
COLONGE	Chimie organique
FLANDRIN	Géologie appliquée
JANIN	Physique expérimentale
BERNARD	Physique industrielle
DUFAY Jean	Astronomie
NIGON	Zoologie expérimentale
GAUTHIER Henri	Géologie générale
VIRET	Géologie générale
WAUTIER	Zoologie
CHOPIN	Chimie biologique
CUEILLERON	Chimie
BRACONNIER	Calcul différentiel et intégral
EYRAUD Charles	Chimie-Physique appliquée
SARAZIN	Physique nucléaire
PERES	Physiologie
MESNARD	Electronique
GRANDMONTAGNE	Physique
BOIDIN	Microbiologie et Mycologie
BOUTILLIER	Minéralogie
LAFOUCRIERE	Physique nucléaire
DREUX	Physiologie
TEICHNER	Electronique
PAVANS de CECCATTY	Zoologie
DUFAY Maurice	Physique de l'atmosphère
MERLIN	Chimie analytique
FRAISSE	Mathématiques

Professeurs sans chaire

MM. GAUME	Physique
PHILBERT	Physique nucléaire
COHEN-ADAD	Chimie
DEPRAZ	Physique nucléaire
FERON	Mathématiques
LAFORGUE	Physique
DAVID Louis	Géologie générale
GAUTHIER Jean	Chimie
LEGAY	Zoologie expérimentale S.F.C.N.
UZAN	Physique S.F.C.N.
CHENEVOY	Géologie appliquée
CHANEL	Psychophysiologie
ASCH	Physique
GINET	Zoologie
MAURY	Mathématiques
MICHEL	Minéralogie
DUCET	Biologie végétale

Maîtres de conférences

Mle MAITROT	Physique
Mme ERICSON	Physique générale
MM. GEVIN	Géologie générale
PONASSE	Mathématiques
MARTEL	Mécanique
CHERY	Physique
LEFEBVRE	Mathématiques
d'INCAN	Physique
PERNET	Mathématiques
Mle GAUTHERON	Chimie biologique
MM. BERGEON	Physique C.S.U.
MATHIEU	Mécanique des fluides
LUBET	Physiologie
ERBEIA	Physique
DESCOTES	Chimie organique
PICARD	Mathématiques
LEMOIGNE	Botanique

Maître de conférences adjoint

M. PIERRON	Chimie
------------	--------

Secrétaire Principal honoraire

M. ROUX

Conseiller administratif

M. BURNET

A MON MAITRE

Monsieur le Professeur J.JANIN



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A MES PARENTS

A MA FEMME

Ce travail a été exécuté à l'Institut de Physique Générale de l'Université de Lyon. Je remercie Monsieur le Professeur DEJARDIN, directeur de cet Institut, de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je prie Monsieur le Professeur J. JANIN de trouver ici l'expression de ma profonde reconnaissance pour les conseils dont il n'a cessé de me faire profiter et pour sa bienveillance à mon égard.

Je remercie Monsieur le Professeur J. COLONGE, ainsi que Monsieur le Professeur M. DUFAY, qui ont bien voulu me faire l'honneur de participer à mon jury.

La Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine m'a permis de réaliser ces recherches; je prie Monsieur C. LONG, directeur des Services Centraux de Recherches, et Messieurs de LACHEISSERIE et TCHENG, ingénieurs de cette société, de bien vouloir accepter mes très vifs remerciements.

Je ne saurais oublier, enfin, mes camarades de laboratoire auprès de qui j'ai trouvé si souvent une aide spontanée.

I N T R O D U C T I O N

De très nombreuses réactions, mettant en jeu des produits azotés et des produits carbonés, sont susceptibles de fournir de l'acide cyanhydrique. On peut citer par exemple, les procédés de préparation suivants:

- Action de l'oxyde azotique sur le méthane, dans un tube de silice à une température de 1000 à 1100° C. (1)

- Action de l'azote actif (obtenu par décharge de haute fréquence dans un courant d'azote) sur le méthane, l'éthylène, l'acétylène, le propylène, le propane, le butane, le butène, etc... (2) ou encore le cyclohexène, l'hexane, le cyclohexane, le benzène etc... (3)

- Action de l'azote sur le méthane dans l'arc électrique. (4)

- Décharge électrique, entre deux électrodes de carbone dans un mélange d'hydrogène et d'azote. (5)

- Action d'un mélange d'ammoniac et de méthane, ou d'ammoniac pur, sur un lit "fluidisé" de carbone chauffé vers 1500° C, par passage d'un courant électrique (Procédé "Electrofluid", utilisé industriellement par la Shawinigan Chemicals Ltd). (6)

- Synthèse à partir des éléments, à haute température (7)

- Passage d'un mélange d'ammoniac et de méthane dans une décharge électrique. (8)

Industriellement, c'est à l'heure actuelle le procédé d'Andrussow (9) qui est généralement utilisé. Globalement, la réaction s'écrit:



La réaction a lieu sur catalyseur (grille de platine). Mais on peut, à partir du même mélange, obtenir de l'acide cyanhydrique par simple combustion. Ce procédé a fait l'objet de plusieurs brevets dus à A.C.Mc. KENNIS (10). La production d'acide cyanhydrique dans une flamme a d'ailleurs été signalée dès 1880, en envoyant du peroxyde d'azote dans la flamme, pauvre en air, d'un brûleur Bunsen (11).

Parmi ces différents procédés, un certain nombre sont accompagnés d'une luminescence directement liée à la réaction, susceptible de permettre une étude spectrographique. Une telle étude a déjà été faite pour la synthèse endothermique de l'acide cyanhydrique à partir de méthane et d'ammoniac (12) et (13).

Pour la réaction d'Andrussow, nous avons constaté, en projetant sur la fente d'un spectrographe l'image du catalyseur portée à l'incandescence par la réaction, qu'en dehors de l'émission thermique du platine, il n'y avait pas d'excitation des molécules en réaction, ceci tant qu'on se trouve en dehors de la limite d'inflammation du mélange de méthane, d'ammoniac et d'air, où se trouve la zone de rendement maximum. Quand on franchit cette limite, l'inflammation se produit au contact du platine incandescent et la flamme se propage en dehors du catalyseur. On pourrait alors observer le spectre de la flamme méthano-ammoniacale, mais le catalyseur ne joue plus aucun rôle. Dans les essais de combustion catalytique de méthane dans l'air, H. FOMMER (14) a observé, pour un mélange contenant 10% de méthane, une faible émission dans le violet, qu'il a attribuée au radical OH. Le gaz passait dans une spirale de platine chauffée électriquement et dans ces expériences on se trouvait à l'intérieur des limites d'inflammation du mélange méthane-air: 5-15% de méthane (15).

Il nous a semblé intéressant de reprendre

les travaux de Mc.Kinnis sur la flamme méthane-ammoniac-oxygène et d'analyser le rayonnement émis au cours des réactions, d'autant plus que cette flamme n'a jamais été étudiée systématiquement, à notre connaissance. Un article général de R. Mihail, sur les procédés de préparation de HCN à partir du mélange $\text{CH}_4\text{-NH}_3\text{-O}_2$ (16) ne signale, en effet, aucune étude de la flamme ternaire.

En nous inspirant des données de Mc.Kinnis, nous avons construit un brûleur permettant une étude spectrographique et spectrophotométrique de la flamme. En même temps, nous avons mesuré les quantités d'acide cyanhydrique formé. Nous avons ensuite déterminé la température de la flamme pour divers mélanges, par la méthode du renversement de raie, et nous avons effectué des mesures de température de rotation des différents radicaux libres excités afin de tenter de préciser leur mode d'excitation.

Nous avons pu, en outre, mettre en évidence au cours de ce travail la région où se forme l'acide cyanhydrique et définir les conditions permettant d'éviter sa destruction.

- - - - -

CHAPITRE I

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

Il comporte essentiellement le circuit d'alimentation des gaz, le brûleur et le système de récupération des produits formés. La figure 1 reproduit le schéma général de l'installation.

CIRCUIT D'ALIMENTATION

1 - Oxygène

Nous avons utilisé l'oxygène comprimé à 150 kg/cm^2 fourni par la société L'Air Liquide. Un manodétendeur et une vanne à aiguille Edwards, disposés sur le circuit, permettaient de régler le débit du gaz à la valeur désirée. Ce débit était mesuré à l'aide d'un débitmètre à capillaire étalonné préalablement au moyen d'un compteur à film de savon (colonne de verre, graduée, à l'intérieur de laquelle un film d'eau savonneuse se déplace en suivant la progression du gaz). Cette mesure était faite à la sortie du brûleur de façon à faire fonctionner le débitmètre dans les conditions exactes d'utilisation.

2 - Méthane

Ce gaz, qui était fourni par le Centre d'Etude et de Recherches des Charbonnages de France, contenait comme impuretés un peu de gaz carbonique et d'azote. Le réglage et la mesure des débits s'effectuaient dans des conditions analogues à celles de l'oxygène.

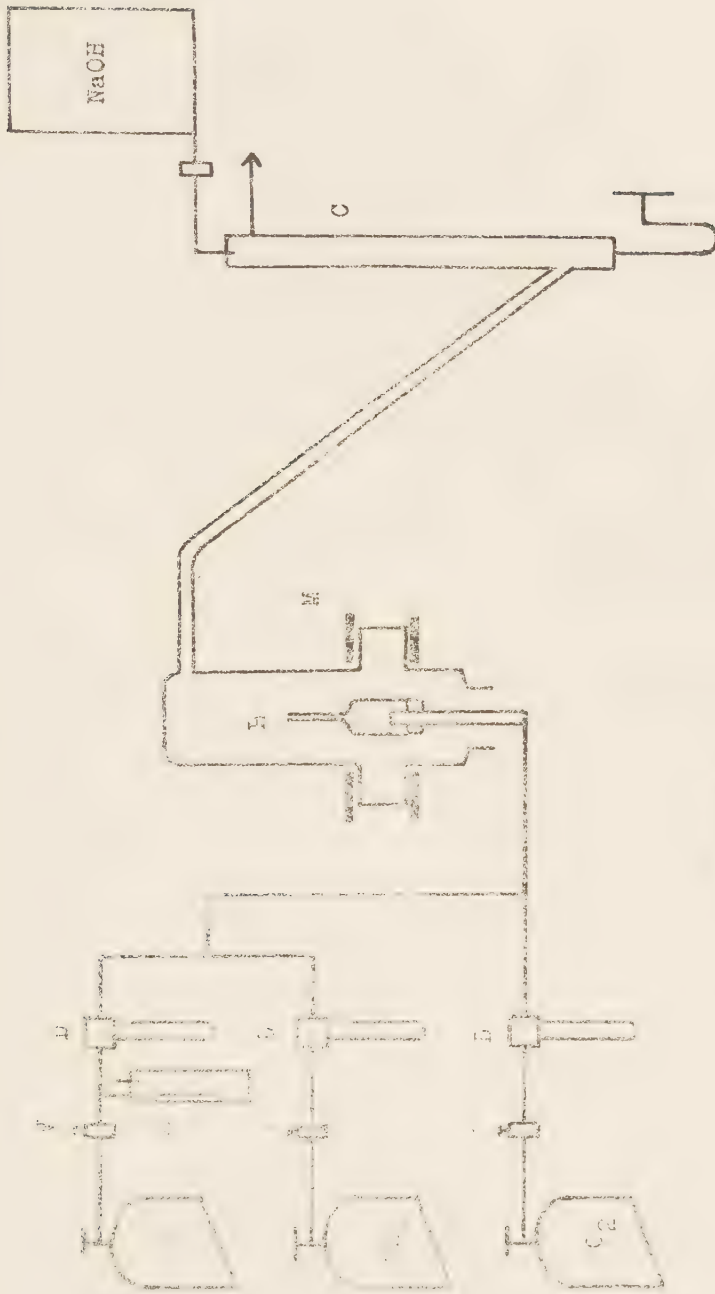


Figure 1

Dispositif expérimental

- | | | |
|---------------------|---|----------------------|
| Vanne à aiguille | B | Bouffeur |
| Détecteur | M | Manchon chauffant |
| Régulateur de débit | C | Colonne d'absorption |

3 - Ammoniac

Ce gaz était livré par le Comptoir Lyonnais des Gaz Comprimés, liquéfié en bouteille de 10 kg. Il était détendu à la pression de $1,5 \text{ kg/cm}^2$ à l'aide d'un robinet à pointeau en acier inoxydable, relié à un fort caoutchouc toilé à l'intérieur duquel a été placé de force un tube capillaire de longueur et de diamètre convenables. Une vanne Edwards permettait de régler le débit. Toutefois, pour obtenir un débit bien constant, nous avons été obligés de disposer, avant le débitmètre, un régulateur de débit. Celui-ci comporte un tube en T par lequel le gaz s'échappait constamment dans un récipient plein d'huile de vaseline, qui était relié, par une tubulure, à la hotte, assurant ainsi une pression constante en amont du débitmètre. En réglant la hauteur du tube d'échappement immergé dans l'huile, on pouvait faire varier à volonté cette pression et par suite, le débit du gaz.

L'étalonnage du débitmètre était effectué avec le méthane; le calcul permet, connaissant les viscosités du méthane et de l'ammoniac, de déduire les débits correspondants de l'ammoniac. Les résultats ont été contrôlés par dosage de l'ammoniac.

Les deux gaz méthane et ammoniac sont mélangés d'abord, puis, immédiatement au-dessous du brûleur, l'oxygène est admis. Le mélange intime des trois gaz est assuré par le passage dans une colonne remplie de grains de silice, comme nous le verrons dans la description du brûleur.

LE BRULEUR

Plusieurs formes de brûleurs sont proposées dans le travail de Mc.Kinnis. Ils sont conçus pour obtenir une flamme stable et réaliser en même temps un préchauffage et nécessitent soit la présence d'une flamme pilote, soit un échangeur grâce auquel les gaz brûlés cèdent de la chaleur au mélange réactionnel.

Nous avons construit un brûleur plus simple, ne comportant pas de dispositif de préchauffage, mais qui présentait le double avantage de permettre l'observation de la flamme et de se démonter facilement.

Un brûleur du type chalumeau ne convient pas. En effet nous verrons qu'il est nécessaire, pour obtenir de l'acide cyanhydrique, de supprimer le panache de la flamme, c'est-à-dire d'empêcher l'air atmosphérique d'entrer en contact avec les produits de la réaction, avant que ceux-ci ne soient suffisamment refroidis pour ne plus brûler eux-mêmes. Ce résultat s'obtient en plaçant la flamme dans une enceinte fermée, ou en l'entourant d'une atmosphère inerte. Avec un brûleur de type chalumeau, pour un diamètre donné de la buse, le domaine des concentrations dans lequel la flamme est stable est très faible. Les limites qui correspondent à la combustion à l'intérieur des tubulures d'arrivée et à l'extinction de la flamme par soufflage, sont extrêmement voisines.

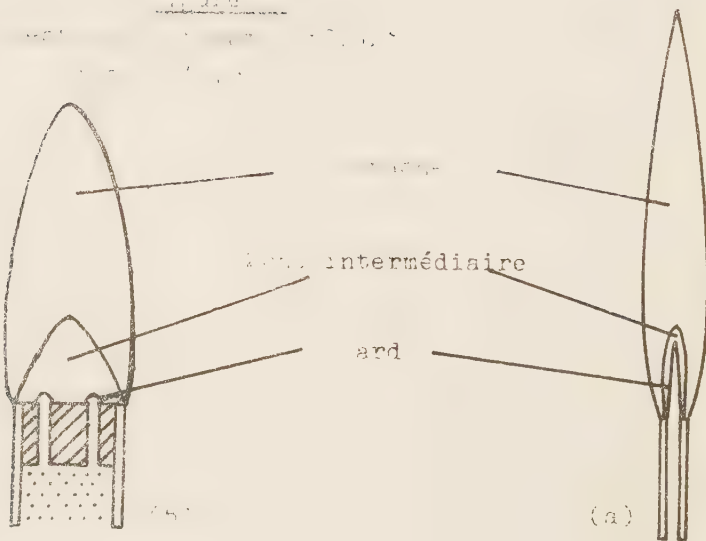
Le brûleur que nous avons finalement réalisé (figure 2) est constitué d'un tube de quartz de 15 mm de diamètre intérieur, portant à son extrémité supérieure un disque de matériau réfractaire percé de 8 orifices de 1,5 mm de diamètre environ, disposés le long d'une circonférence de 8 mm de diamètre. Le tube de quartz est rempli de grains de silice de 2 mm de diamètre environ, destinés à éviter les retours de flamme éventuels.

L'ensemble est surmonté d'une enveloppe cylindrique de quartz de 70 mm de hauteur et de 30 mm de diamètre, prolongée par un tube de plus faible section (diamètre intérieur 2 mm) de longueur 40 mm, dans lequel les gaz se condensent avant d'être recueillis. La position du brûleur peut être définie avec précision car il est fixé sur un support à double crémaillère. L'allumage a lieu dans l'air, puis on coiffe le brûleur de son enveloppe de quartz et on l'introduit dans l'enceinte de récupération des gaz. Dans ces conditions, on obtient, pour un débit global de 50 l/h, une flamme stable dans un domaine de concentration relativement



Figure

1. 2. 3. 4. 5. 6. 7. 8. 9. 10. 11. 12. 13. 14. 15. 16. 17. 18. 19. 20. 21. 22. 23. 24. 25. 26. 27. 28. 29. 30. 31. 32. 33. 34. 35. 36. 37. 38. 39. 40. 41. 42. 43. 44. 45. 46. 47. 48. 49. 50. 51. 52. 53. 54. 55. 56. 57. 58. 59. 60. 61. 62. 63. 64. 65. 66. 67. 68. 69. 70. 71. 72. 73. 74. 75. 76. 77. 78. 79. 80. 81. 82. 83. 84. 85. 86. 87. 88. 89. 90. 91. 92. 93. 94. 95. 96. 97. 98. 99. 100.



large.

RECUPERATION DES GAZ

Le brûleur est placé au centre d'une enceinte cylindrique munie de deux tubulures latérales fermées par des glaces de quartz pour permettre l'observation spectroscopique. Ces tubulures sont entourées de manchons chauffants afin d'éviter le dépôt des produits de condensation sur les fenêtres. L'enveloppe est reliée à une colonne d'absorption que les gaz produits par la flamme doivent traverser, et à l'intérieur de laquelle circule, en sens inverse des gaz et de façon continue, une solution de soude destinée à absorber l'acide cyanhydrique formé. Le dosage des ions CN^- est effectué sur cette solution en la traitant par le nitrate d'argent en présence de iodure de potassium comme indicateur (Méthode de Liebig- Denigès).

Une pompe, placée en bout de canalisation, assure, par aspiration, une circulation d'air qui entraîne les gaz à la sortie du brûleur.

- - - - -

CHAPITRE II

DESCRIPTION DE LA FLAMME METHANE-AMMONIAC-OXYGENE

et ANALYSE DES PRODUITS

Conduite du brûleur

Elle dépend essentiellement de sa géométrie et des proportions du mélange réactionnel. Le mélange méthane-ammoniac-oxygène a une limite supérieure d'inflammabilité bien définie, mais pour certaines dimensions des orifices du brûleur, la flamme peut être soufflée avant cette limite (surtout lorsqu'elle ne se trouve pas dans une atmosphère oxydante pour créer un panache et la stabiliser). Cela se produit lorsque les orifices sont petits, car la vitesse des gaz peut alors dépasser celle de la flamme. Inversement quand on s'éloigne de cette limite, c'est-à-dire lorsqu'on augmente la teneur du mélange en oxygène, la vitesse de propagation de la flamme augmente et la combustion se produit à l'intérieur du brûleur (retour de flamme).

Nous verrons d'autre part que la production d'acide cyanhydrique est maximale vers la limite d'inflammabilité. Il importe donc que le brûleur permette d'obtenir une flamme stable vers cette limite. Il n'est d'ailleurs pas possible d'expérimenter avec des mélanges à forte proportion d'oxygène, la vitesse de combustion devenant alors trop grande vis-à-vis de celle des gaz. Nous nous sommes donc bornés à étudier les mélanges pauvres en oxygène; ce sont les seuls qui, en fait, présentent de l'intérêt en ce qui concerne la production d'acide cyanhydrique.

Aspect de la flamme dans l'air

Rappelons que la flamme formée par un gaz combustible et de l'oxygène prémélangés est constituée de deux zones distinctes: le dard, qui affecte la forme d'un

cône et à la surface duquel se produit la réaction de combustion, et le panache, zone bleutée plus ou moins développée, où a lieu la combustion des produits de la réaction avec l'oxygène de l'air introduit par diffusion dans la flamme. Suivant la teneur du mélange en oxygène, le dard et le panache sont plus ou moins développés. En particulier, pour les mélanges pauvres en oxygène, le dard s'allonge et le panache devient plus volumineux. La combustion dans le dard est alors très incomplète et, pour les flammes d'hydrocarbures, il y a formation de particules de carbone donnant lieu à l'émission d'un spectre continu intense.

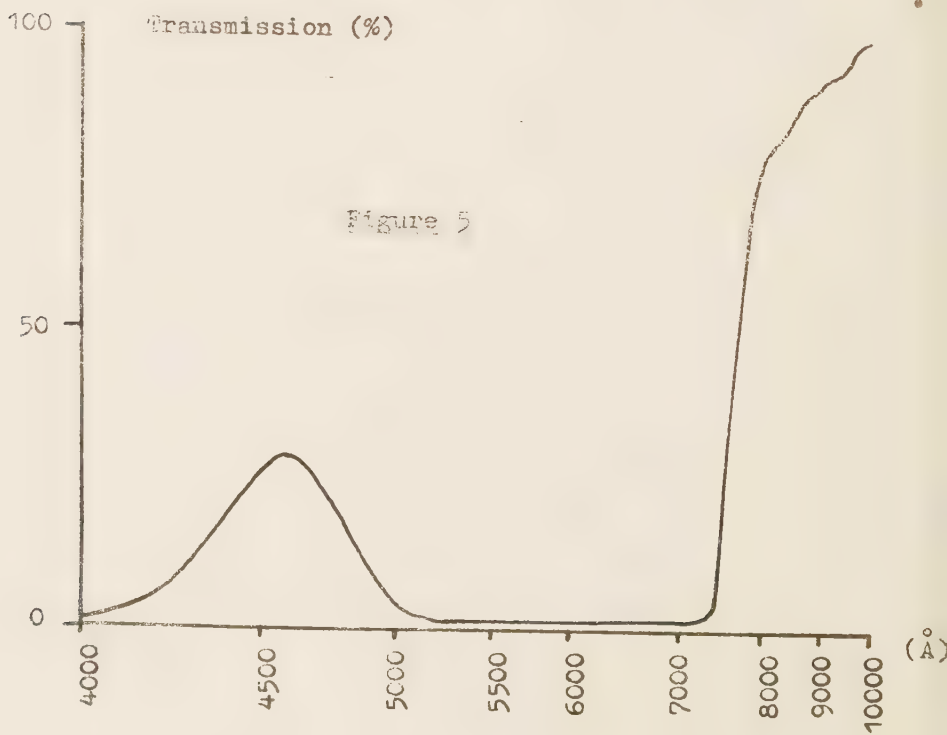
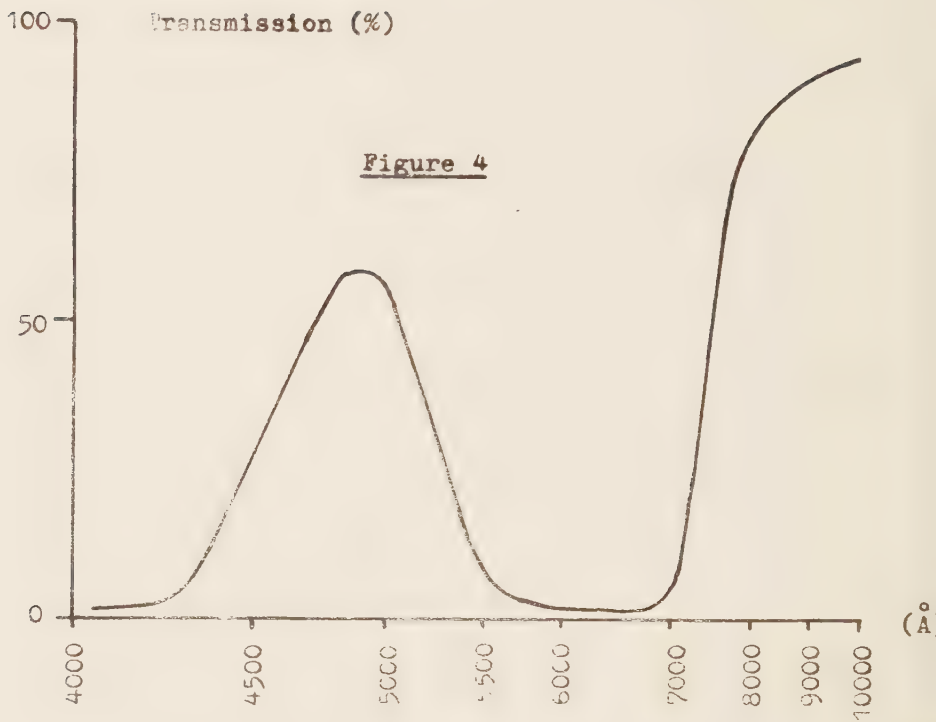
L'aspect de la flamme méthane-ammoniac-oxygène est sensiblement différent. On obtient, en plus du dard et du panache, une zone intermédiaire jaune, qui entoure le dard et qui est plus étendue que ce dernier. La figure 3a reproduit l'aspect de la flamme avec un brûleur comportant un seul orifice étroit. La figure 3b est relative au brûleur à orifices multiples. Le dard est alors composé d'une série de petits cônes et la zone intermédiaire est très développée.

Dans le but de préciser les dimensions respectives de ces différentes zones, nous avons fait une série de clichés pour le mélange de composition:

$$\text{O}_2 = 40\%; \quad \text{CH}_4 = 30\%; \quad \text{NH}_3 = 30\%$$

qui nous servira de mélange type pour différentes mesures. Pour photographier cette flamme, il a fallu utiliser des filtres qui éliminent à la fois la radiation 5893 Å du sodium (qui colore uniformément cônes et panache dès que la buse est chaude) et l'émission thermique de cette buse.

Une photographie sans filtre donne seulement le contour extérieur de la flamme. En utilisant un filtre vert, dont la courbe de transmission est représentée sur la figure 4, on obtient l'image de la zone intermédiaire. Enfin, au moyen d'un filtre bleu (transmission don-



née par la courbe de la figure 5), on peut isoler l'image des cônes.

Si l'on éclaire suffisamment le brûleur afin d'avoir son image sur chaque cliché, on peut, en mesurant sur la photographie le diamètre du brûleur, déterminer le grandissement. La figure 3 a été tracée à partir des données ainsi obtenues.

Aspect de la flamme de synthèse

Lorsqu'on coiffe le brûleur de son enveloppe de quartz, et lorsque les conditions sont choisies à l'intérieur des limites d'inflammation du mélange ternaire, la flamme présente l'aspect suivant :

- le dard d'acier pratiquement pas modifié par la présence de l'enveloppe de silice; il est toujours constitué de petits cônes lumineux sur chaque orifice.
- les dimensions de la zone intermédiaire qui surmonte les dards sont plus réduites.
- le panache disparaît totalement.

Si l'on se trouve au voisinage immédiat de la limite d'inflammabilité, la flamme se détache du sommet du brûleur. Elle brûle à quelques dixièmes de millimètres du disque réfractaire et les cônes sont remplacés par une seule zone de réaction.

Lorsqu'on augmente la proportion d'oxygène, la flamme se trouve au contraire au contact de la buse qui devient incandescente. Si l'on augmente encore la proportion d'oxygène, la flamme pénètre à l'intérieur du brûleur au niveau de la couche anti-retour.

Les figures 6 et 7 donnent l'aspect de la flamme brûlant en atmosphère d'azote et avec la pièce de silice, pour le mélange type.

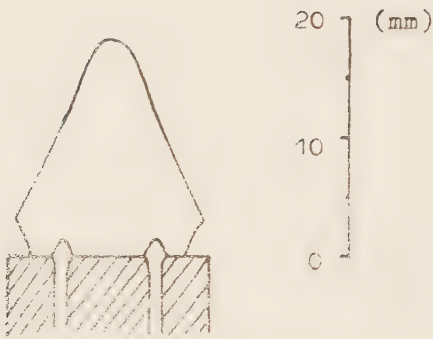


Figure 6 . Aspect de la flamme
sans pièce de nickel.



Figure 7 . Aspect de la
flamme avec la pièce de
nickel.

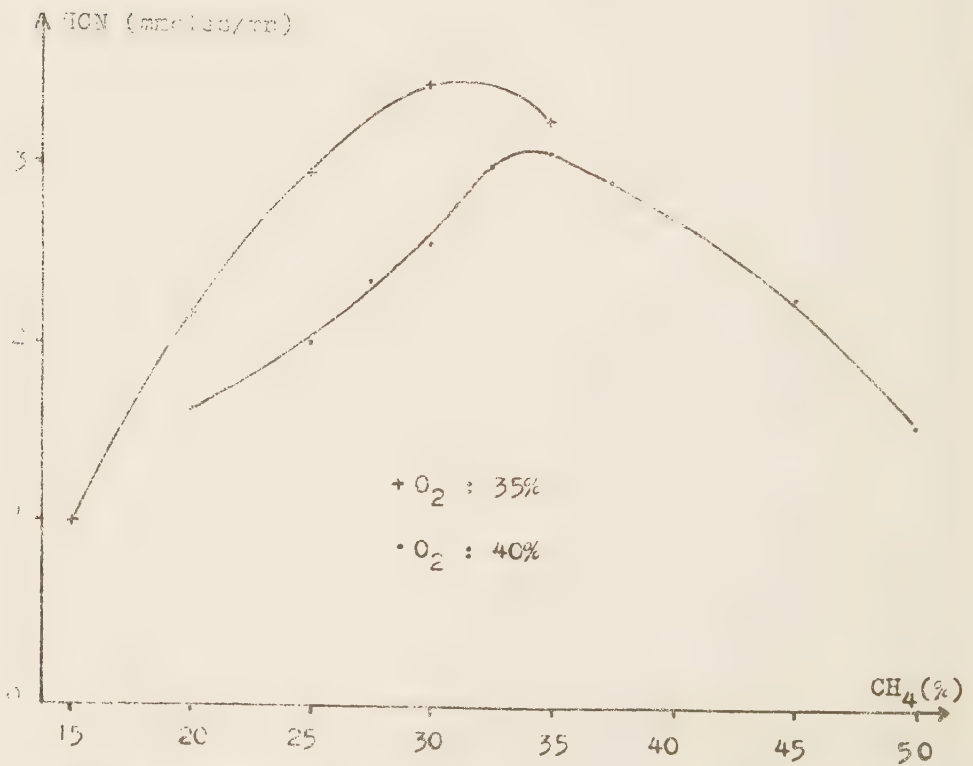


Figure 8 . Production d'acide cyanhydrique (oxygène constant).

Production d'acide cyanhydrique

Les mesures ont été réalisées avec un débit global constant égal à 50 l/h. L'acide cyanhydrique était absorbé de façon continue par la soude et les dosages effectués sur des prélèvements variant de 30 minutes à 1 heure. Chaque point a été déterminé à partir de trois dosages au minimum. Dans ces conditions, les résultats sont bien reproductibles, avec un écart moyen ne dépassant pas 2%. Ils sont rassemblés dans le tableau I. La quantité d'acide cyanhydrique, exprimée en millimoles par minute, figure dans la quatrième colonne du tableau et les rendements définis soit par rapport au méthane, soit par rapport à l'ammoniac, sont portés respectivement dans les colonnes 5 et 6.

Tableau I

| CH ₄ % | O ₂ % | NH ₃ % | HCN
mmole/mn | Rendement
/CH ₄ (%) | Rendement
/NH ₃ (%) |
|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 15 | 25,8 | 59,2 | 1,67 | 29,9 | 7,6 |
| 15 | 27,5 | 57,5 | 2,18 | 39,1 | 10,2 |
| 15 | 30 | 55 | 1,38 | 24,7 | 6,7 |
| 15 | 35 | 50 | 1,00 | 17,5 | 4,4 |
| 20 | 28 | 52 | 2,90 | 39,0 | 15,0 |
| 20 | 30 | 50 | 2,88 | 38,7 | 15,5 |
| 20 | 35 | 45 | 2,15 | 29,1 | 12,9 |
| 20 | 40 | 40 | 1,63 | 21,9 | 11,0 |
| 25 | 32,5 | 42,5 | 3,15 | 33,8 | 19,9 |
| 25 | 35 | 40 | 2,95 | 31,7 | 19,2 |

Tableau I (suite)

| CH ₄ % | O ₂ % | NH ₃ % | HCN
mmole/mn | Rendement
/CH ₄ (%) | Rendement
/NH ₃ (%) |
|-------------------|------------------|-------------------|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| 25 | 40 | 35 | 2,01 | 21,6 | 15,4 |
| 27,5 | 40 | 32,5 | 2,35 | 23,0 | 19,4 |
| 30 | 33,6 | 36,4 | 3,68 | 33,2 | 27,3 |
| 30 | 35 | 35 | 3,45 | 30,5 | 26,5 |
| 30 | 40 | 30 | 2,55 | 22,8 | 22,8 |
| 30 | 45 | 25 | 2,02 | 18,1 | 14,5 |
| 30,5 | 40 | 25 | 2,38 | 24,7 | 20,2 |
| 30 | 40 | 25 | 2,38 | 24,7 | 20,2 |
| 30 | 35,5 | 29,5 | 2,91 | 24,4 | 21,1 |
| 35 | 40 | 25 | 2,07 | 23,6 | 13,0 |
| 37,5 | 40 | 22,5 | 2,91 | 20,9 | 14,8 |
| 40 | 36 | 24 | 2,35 | 19,2 | 12,0 |
| 40 | 40 | 20 | 2,71 | 18,2 | 16,4 |
| 40 | 40 | 15 | 1,92 | 16,2 | 11,3 |
| 40 | 35 | 10 | 1,35 | 10,4 | 11,7 |
| 45 | 40 | 15 | 1,35 | 14,3 | 17,2 |
| 45 | 40 | 15 | 1,35 | 13,6 | 40,1 |
| 45 | 40,5 | 10,5 | 1,80 | 10,2 | 12,9 |
| 45 | 45 | 10 | 1,78 | 10,6 | 47,6 |
| 50 | 30 | 11 | 1,67 | 9,0 | 40,8 |
| 50 | 40 | 10 | 1,56 | 8,4 | 41,9 |
| 50 | 45 | 5 | 0,87 | 4,7 | 46,8 |

Diagrammes représentant les rendements

Pour chaque valeur de la concentration en oxygène, on a construit la courbe donnant la quantité d'acide cyanhydrique formé, en fonction de la concentration en méthane (figure 8). Les courbes correspondant à une même teneur en méthane sont représentées sur la figure 9.

A partir des courbes ainsi tracées, on a déterminé les concentrations des mélanges donnant une même quantité d'acide cyanhydrique et l'on a rassemblé les résultats obtenus sur un diagramme triangulaire. (figure 10)

On pourrait appliquer la même représentation pour les rendements. Nous nous sommes bornés à représenter sur un diagramme triangulaire la valeur du rendement déterminée par rapport au gaz combustible dont la proportion est la plus faible. (figure 11)

Sur les diagrammes des figures 10 et 11, nous avons fait figurer la limite supérieure d'inflammabilité du méthane dans l'oxygène et de l'ammoniac dans l'oxygène, c'est-à-dire les points de coordonnées:

$$\begin{aligned} \text{CH}_4: 9,2\% - \text{O}_2: 59,8\% - \text{NH}_3: \\ \text{et } \text{CH}_4: 0 \quad - \text{O}_2: 21\% \quad - \text{NH}_3: 79\% \end{aligned}$$

(Ces limites ont été déterminées par Payman et Wheeler pour le méthane (17) et par White pour l'ammoniac (18).

En joignant ces deux points par une droite, on obtient la limite supérieure d'inflammabilité du mélange ternaire, telle que la donnerait la loi d'additivité de Le Chatelier. Cette loi revient à admettre que dans un mélange de gaz combustibles, chacun d'eux agit indépendamment des autres. Pour un mélange combustible binaire, elle s'écrit additivement:

Figure 9

Production d'acide cyanhydrique
(teneur en méthane constante)

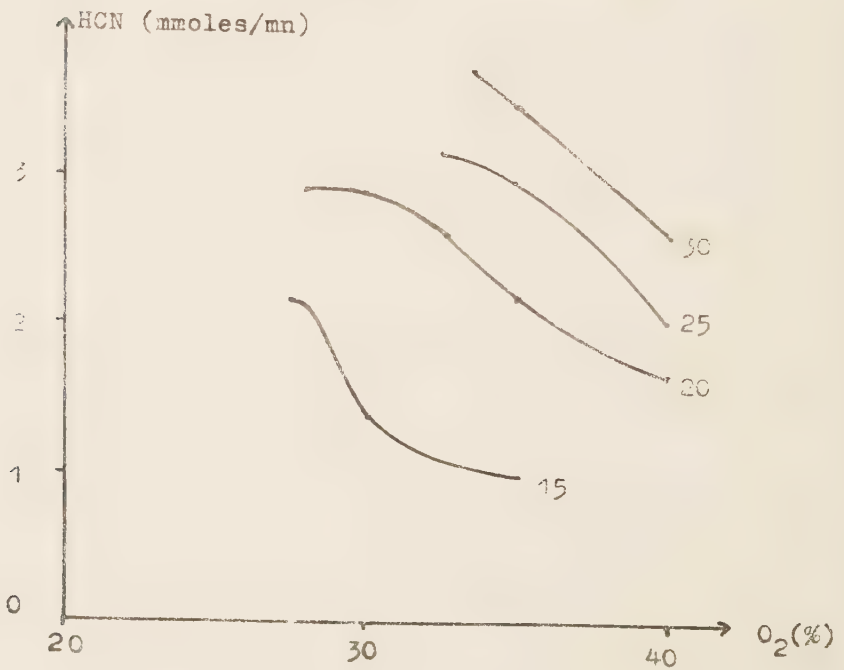
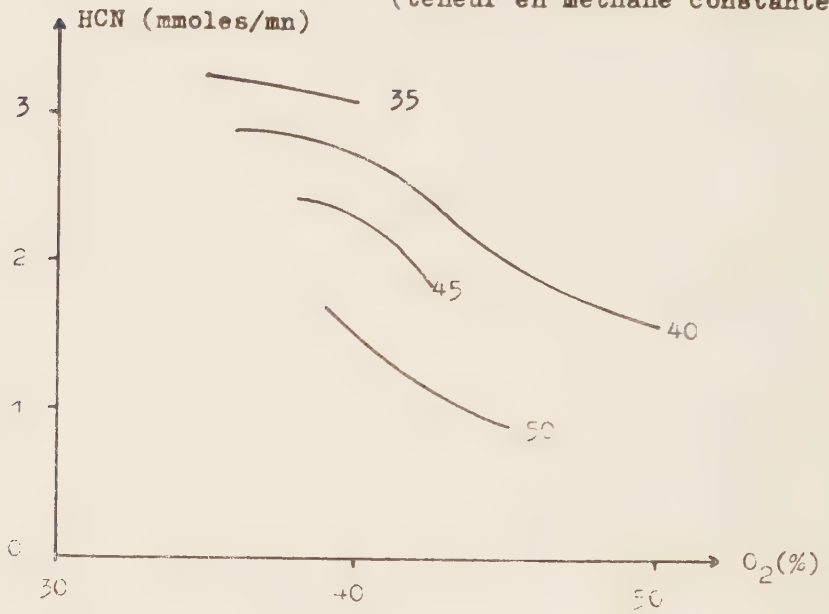


Figure 10

Courbes d'égale production d'acide cyanhydrique
(en mmoles/mn)

AA' Limite supérieure d'inflammabilité

BB' Limite inférieure d'inflammabilité

CC' Mélanges stœchiométriques

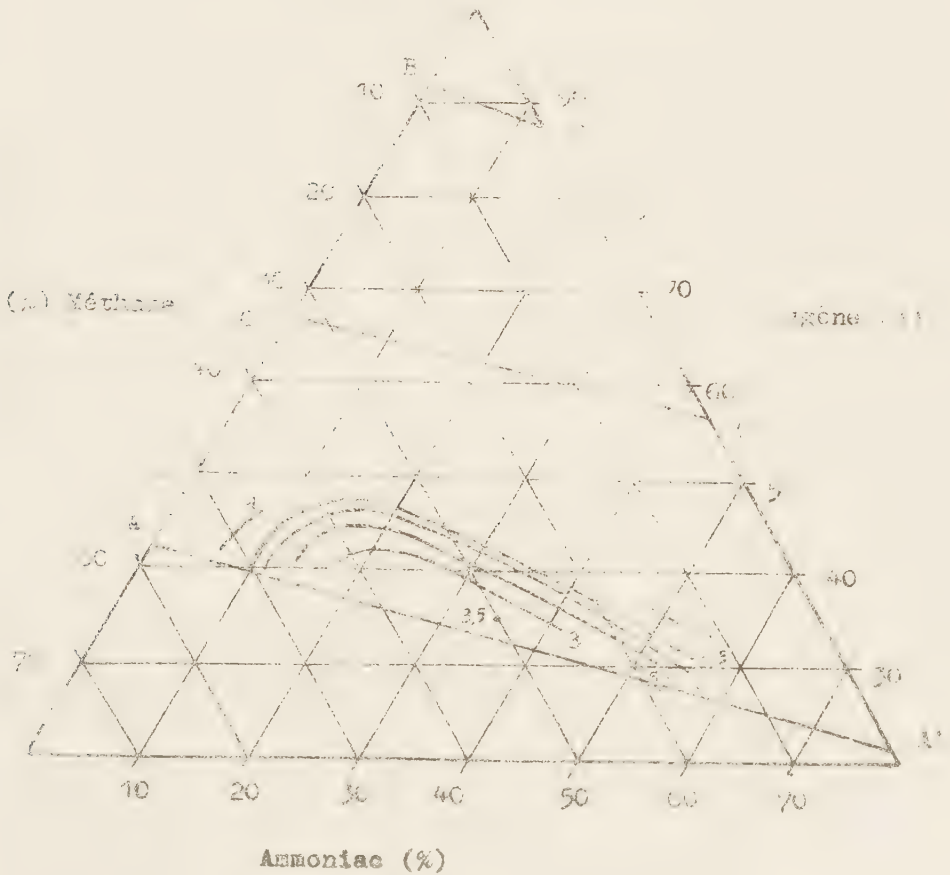


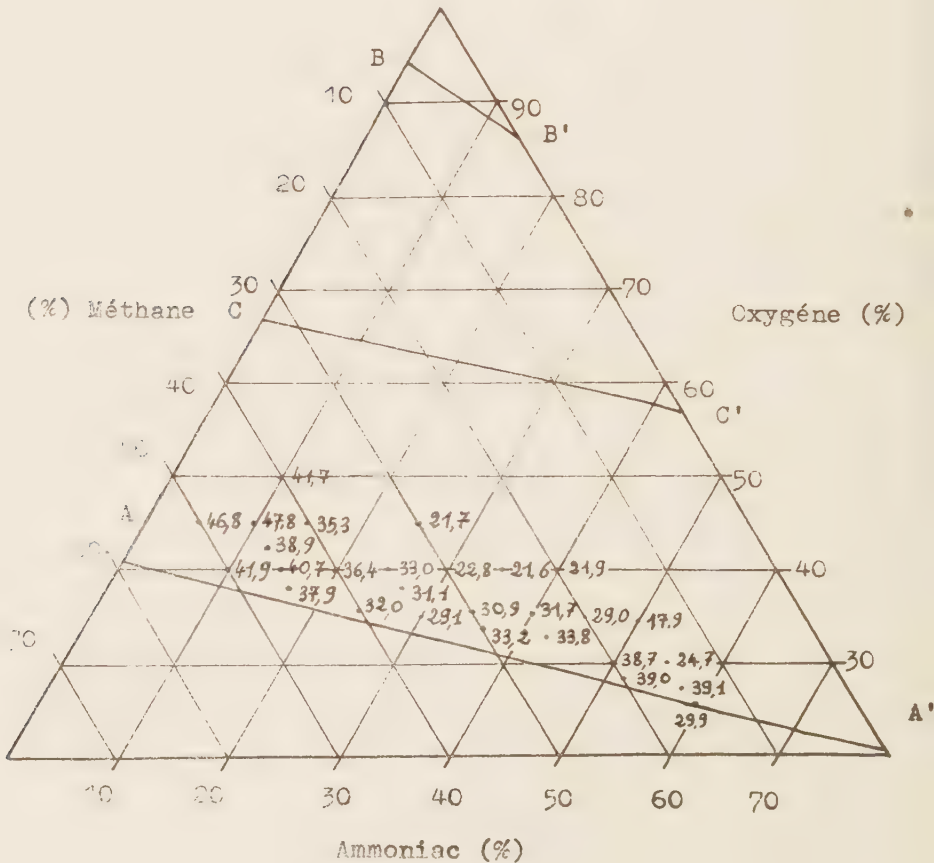
Figure 11

Rendements par rapport au gaz combustible
en plus faible quantité (%).

AA' Limite supérieure d'inflammabilité

BB' Limite inférieure d'inflammabilité

CC' Mélanges stoechiométriques



où les variables ont la signification suivante:

L: concentration de gaz combustible à la limite d'inflammation

Px et Py, pourcentages respectifs de méthane et d'ammoniac dans le mélange combustible ($P_x + P_y = 100$)

X et Y, limites d'inflammation du méthane et de l'ammoniac dans l'oxygène

Si x, y et z sont les concentrations de méthane, d'ammoniac et d'oxygène à cette limite, on a:

$$x + y + z = 100$$

$$L = x + y$$

Exprimons x et y en fonction de Px et de Py:

$$P_x = \frac{100x}{x+y} \qquad P_y = \frac{100y}{x+y}$$

La loi de Le Chatelier se met alors sous la forme:

$$1 = \frac{1}{\frac{y}{Y} + \frac{x}{X}} \qquad \text{soit} \qquad Xy + Yx = XY$$

Cette équation est celle d'une droite du triangle de Gibbs joignant les points représentatifs de coordonnées:

$$\begin{array}{ll} x = 0 & x = X \\ y = Y & \text{et} \quad y = 0 \\ z = 100 - Y & z = 100 - X \end{array}$$

c'est-à-dire les points représentatifs des limites d'inflammation du méthane et de l'ammoniac dans l'oxygène.

Dans nos mesures de quantité d'acide cyanhydrique formé, nous ne nous sommes pas attachés à préciser la limite d'inflammation. Nous avons procédé en faisant varier les concentrations de 5 en 5% généralement, jusqu'à ce que la flamme soit soufflée ou, au contraire, jusqu'à ce que se manifeste un risque de retour de flamme. Nos points ex-

périmentaux se trouvent tous situés d'un même côté de la limite théorique d'inflammabilité, ce qui montre que le mélange suit, au moins grossièrement, la loi de Le Chatelier et que la forme du brûleur et les conditions utilisées permettent d'expérimenter au voisinage immédiat de cette limite.

Nous n'avons fait aucune mesure systématique du côté de la limite inférieure d'inflammabilité, qui a été tracée, de même que la limite supérieure, en traçant la droite joignant les points de coordonnées:

| | | | |
|----------------------|----------------------|-----------------------|------|
| CH_4 : 5,4% | O_2 : 94,6% | NH_3 : 0% | (19) |
| CH_4 : 0% | O_2 : 86,5% | NH_3 : 13,5% | |

En effet, vers cette limite, la flamme est très difficile à maintenir, et l'on se trouve toujours à la merci d'un retour de flamme. Par ailleurs, on ne recueille pratiquement pas d'acide cyanhydrique, l'acide qui pourrait se former brûlant du fait du grand excès d'oxygène existant dans le mélange ternaire. Enfin, nous avons fait figurer sur le diagramme la droite représentative des mélanges stoechiométriques; cette droite a été tracée en joignant le point représentant le mélange stoechiométrique du méthane dans l'oxygène au point correspondant du mélange ammoniac-oxygène.

Remplacement du méthane par le propane

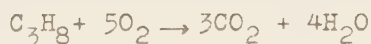
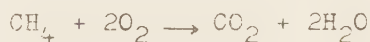
Nous avons fait quelques essais avec le même brûleur sur un mélange de propane, d'ammoniac et d'oxygène. La flamme a un aspect identique à celle du méthane. Pour une proportion de 40% d'oxygène (et un débit global de 50 l/h) on obtient une flamme stable pour des concentrations de propane comprises entre 7,5 et 20%. Le tableau II donne les résultats des mesures de la quantité d'acide cyanhydrique formé (colonne 3) et des rendements calculés par rapport au carbone (colonne 4) et à l'ammoniac (colonne 5).

Tableau II

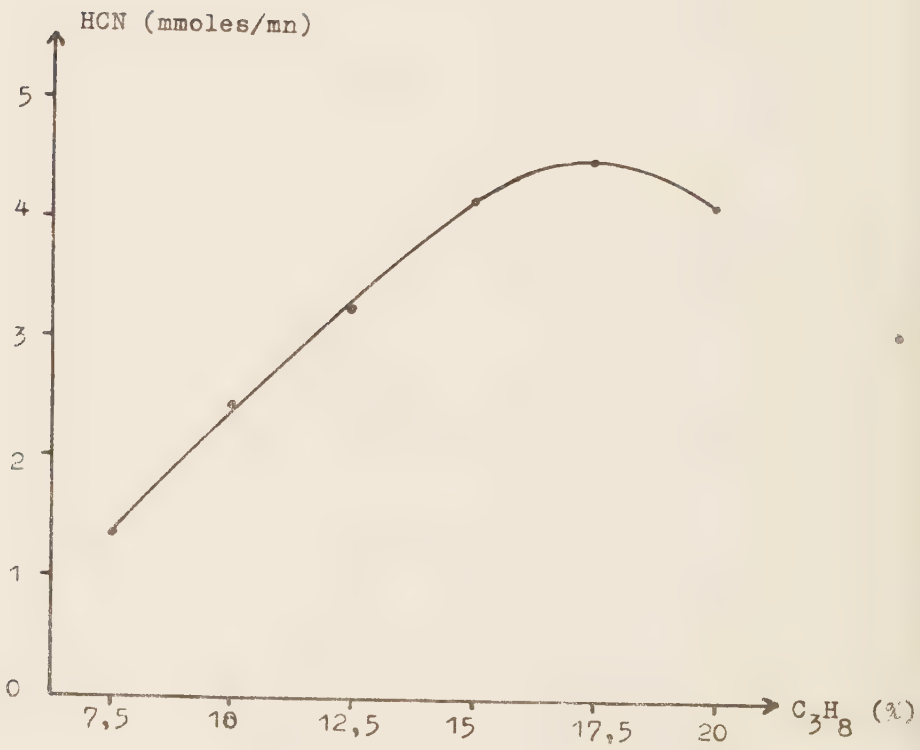
| C_3H_8
(%) | NH_3
(%) | HCN
mmoles/mn | Rendement
par rapport
à C (%) | Rendement
/ NH_3
(%) |
|-----------------|---------------|------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 7,5 | 52,5 | 1,59 | 19,0 | 8,14 |
| 10 | 50 | 2,45 | 21,9 | 13,2 |
| 12,5 | 47,5 | 3,24 | 23,2 | 18,3 |
| 15 | 45 | 4,14 | 24,7 | 24,7 |
| 17,5 | 42,5 | 4,50 | 23,0 | 28,5 |
| 20 | 40 | 4,09 | 18,3 | 27,5 |

Sur la figure 12, nous avons représenté graphiquement la production d'acide cyanhydrique en fonction de la teneur du mélange gazeux en propane.

Si l'on voulait comparer ces mélanges aux mélanges correspondants contenant du méthane, on pourrait raisonner de la manière suivante: les réactions de combustion s'écrivent, pour les mélanges stoechiométriques:



Donc une mole de CH_4 correspondrait à $\frac{2}{5}$ de mole de C_3H_8 . Les mélanges ci-dessus correspondraient donc aux mélanges méthane-ammoniac-oxygène suivants:

Figure 12

Production d'acide cyanhydrique en fonction de la
teneur en propane (teneur en oxygène égale à 40 %)

Tableau III

| C_3H_8
% | NH_3
% | CH_4
% | NH_3
% | O_2
% | |
|---------------|-------------|-------------|-------------|------------|-----|
| 7,5 | 52,5 | 16,85 | 47,19 | 35,95 | |
| 10 | 50 | 21,75 | 43,47 | 34,78 | (1) |
| 12,5 | 47,5 | 26,32 | 40,00 | 33,68 | |
| 15 | 45 | 30,61 | 36,73 | 32,65 | (2) |
| 17,5 | 42,5 | 34,65 | 33,66 | 31,68 | |
| 20 | 40 | 38,46 | 30,77 | 30,77 | |

Les mélanges marqués (1) et (2), produisent, d'après les courbes des figures 8 et 9, respectivement 2,42 et 3,14 mmoles d'acide cyanhydrique par minute. Il correspond des rendements par rapport au méthane de: 29,9% pour le mélange (1) et 25,6% pour le mélange (2). Les mélanges correspondant avec du propane donnent respectivement: 21,9 et 24,7% de rendement par rapport au carbone. Il semble donc que le méthane serait plus intéressant que le propane du point de vue production d'acide cyanhydrique.

Phénomènes secondaires

En dehors de la formation d'acide cyanhydrique, il se produit des phénomènes secondaires qui peuvent perturber ou interrompre la marche normale de la réaction.

Quand le méthane se trouve en grand excès

par rapport à l'oxygène et à l'ammoniac, il se produit une polymérisation qui peut devenir importante. Des gouttelettes ayant l'aspect de goudron, ainsi que du carbone, se déposent sur les parois de l'enveloppe de récupération des gaz. Le carbone se dépose aussi sur les parties moins chaudes de l'enveloppe de silice du brûleur. D'autre part, un solide cristallisé en fines aiguilles, très soluble dans l'eau et soluble dans l'alcool, recouvre les parois de l'enveloppe de verre. L'analyse infra-rouge a montré que ce produit doit être de la guanidine:



mais la quantité obtenue est toujours très faible.

Enfin, au cours d'essais effectués avec une tête de brûleur en laiton, et pour les mélanges les plus riches en oxygène, il arrive qu'au bout d'une vingtaine de minutes, le laiton, porté au rouge sombre, joue un rôle catalytique: la flamme disparaît, elle est remplacée par une réaction exothermique, entretenant l'incandescence du métal et produisant un abondant dégagement de fumées brunes.

Analyse des gaz

Nous avons fait analyser les gaz émergeant de la flamme par spectroscopie infra-rouge. A cet effet, les gaz brûlés sont desséchés sur une colonne de chlorure de calcium, puis ils traversent une cellule à gaz, fermée par deux fenêtres de chlorure de sodium, avant de passer sur la colonne d'absorption contenant de la soude. Les seuls corps qui ont été trouvés et qui ont pu être dosés sont:



Quant au cyanogène, sa présence n'a été révélée qu'à l'état de traces.

A cause de la dilution par l'air, inhérente au procédé de récupération, les concentrations des divers constituants fournies par le dosage ne sont pas correctes. Elles sont toutefois proportionnelles aux quantités mesurées. Comme l'on connaît la quantité d'acide cyanhydrique produite, qui a été déterminée par dosage chimique, on peut, en faisant les bilans du carbone, de l'hydrogène, de l'azote et de l'oxygène, en déduire, avec une précision assez faible il est vrai, les concentrations des autres constituants du mélange: H_2 , N_2 , H_2O . On admet dans le calcul, qu'il n'y a plus d'oxygène libre, ce qui paraît très vraisemblable puisque le mélange est très déficitaire en comburant.

Les résultats du calcul ont été rassemblés dans le tableau IV.

Ils nous ont permis de tracer, pour des mélanges contenant 40% d'oxygène, les courbes des figures 13 et 14, qui représentent les variations des concentrations des produits de la combustion en fonction de la teneur en méthane du mélange initial.

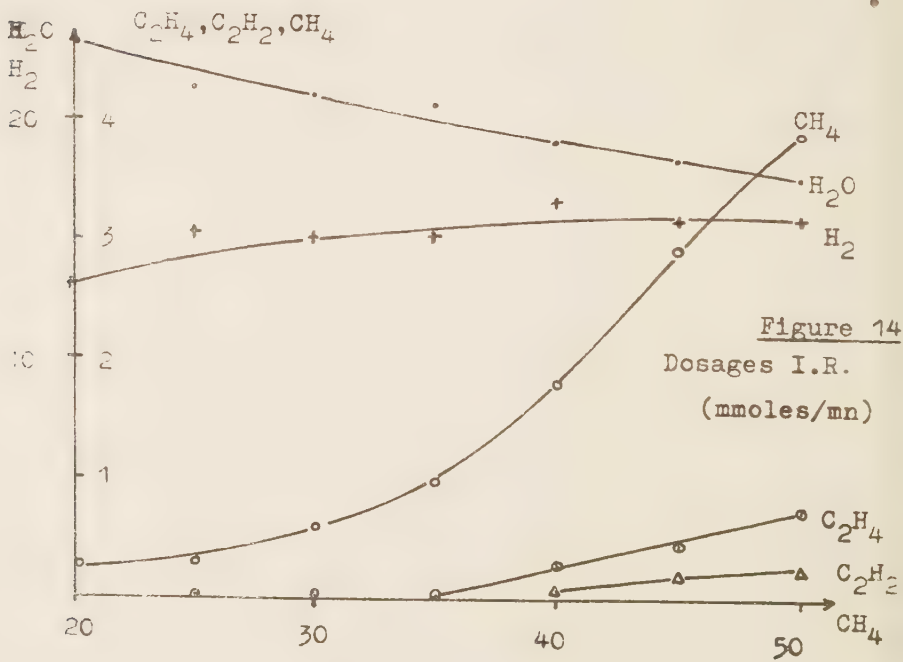
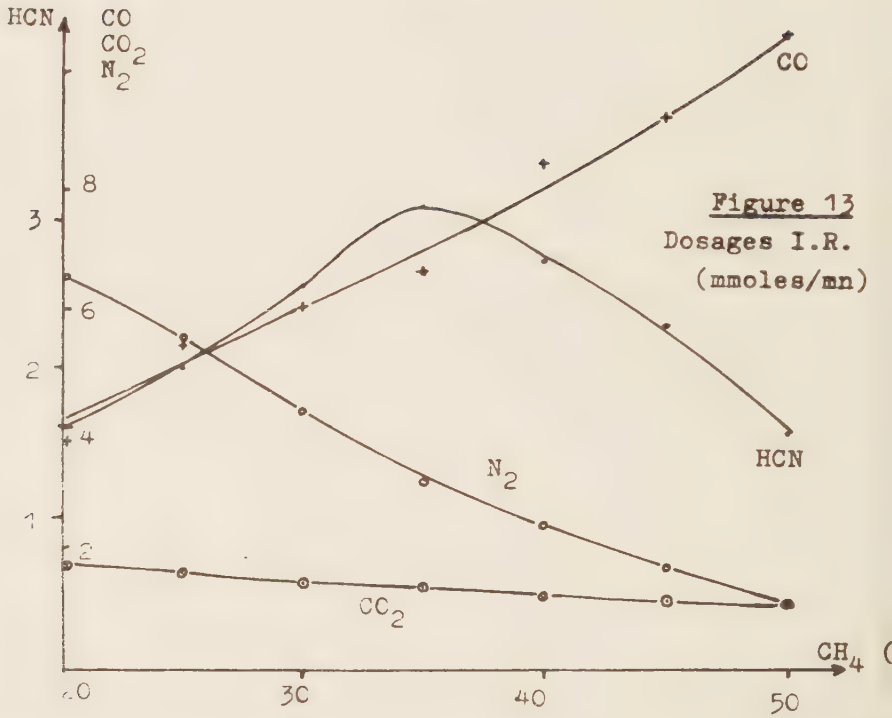


Tableau IV

| | | | | | | | | |
|----------------------------------|-------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| mélange initial | O ₂ % | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 | 40 |
| | CH ₄ % | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 | 25 | 20 |
| | NH ₃ % | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 | 40 |
| | HCN
mmole/mn | 1,56 | 2,27 | 2,71 | 3,07 | 2,55 | 2,01 | 1,63 |
| Dosages infra-rouge
mmoles/mn | CO | 10,40 | 9,14 | 8,40 | 6,54 | 6,04 | 5,36 | 3,79 |
| | CO ₂ | 1,09 | 1,14 | 1,19 | 1,34 | 1,36 | 1,56 | 1,70 |
| | CH ₄ | 3,83 | 2,93 | 1,75 | 0,96 | 0,61 | 0,30 | 0,28 |
| | C ₂ H ₂ | 0,73 | 0,45 | 0,28 | 0,02 | 0,04 | 0,02 | |
| | C ₂ H ₄ | 0,24 | 0,19 | 0,11 | 0,55 | 0,27 | | |
| | NH ₃ | | | | | | | 0,14 |
| | H ₂ O | 17,51 | 18,34 | 16,98 | 20,48 | 21,00 | 21,28 | 22,57 |
| | N ₂ | 1,08 | 1,55 | 2,37 | 3,11 | 4,30 | 5,51 | 6,55 |
| | H ₂ | 15,77 | 15,11 | 16,55 | 14,97 | 15,07 | 15,30 | 13,10 |

Etude de la zone intermédiaire

Nous avons vu que la zone intermédiaire de la flamme méthane-ammoniac-oxygène est fortement modifiée lorsqu'on supprime la diffusion de l'air atmosphérique. De plus, cette zone disparaît complètement lorsque la proportion d'oxygène correspond au mélange stoechiométrique. Ceci semble bien montrer que la diffusion de l'air joue un rôle très important dans cette région de la flamme. On peut alors supposer que HCN est produit dans le dard et qu'il brûle dans la zone intermédiaire comme dans une flamme de diffusion, en même temps d'ailleurs que brûlent l'oxyde de carbone et l'hydrogène, qui doivent exister à la sortie du dard puisqu'il y a un grand défaut d'oxygène dans le prémélange. Cette destruction de l'acide cyanhydrique peut être mise en évidence de la manière suivante:

1 - Principe de la méthode

Une sonde en zircone, de diamètre intérieur 0,8 mm, est reliée à un flacon laveur contenant une solution diluée de soude; le flacon laveur est lui-même relié à l'extrémité supérieure d'un tube vertical de volume 600 cm³ environ. La partie inférieure de ce tube est fermée par un robinet. (figure 15) Le tube étant préalablement rempli d'eau, il est possible d'aspirer dans le tube capillaire un volume de gaz constant lorsqu'on ouvre le robinet pendant un temps donné.

La sonde peut être placée en un point quelconque de la flamme et la quantité d'acide cyanhydrique contenue dans le volume gazeux aspiré est absorbée par la soude. Le dosage des ions CN^- permet de connaître, tous les autres facteurs restant constants, la proportion d'acide cyanhydrique existant dans le mélange gazeux au niveau de la sonde.

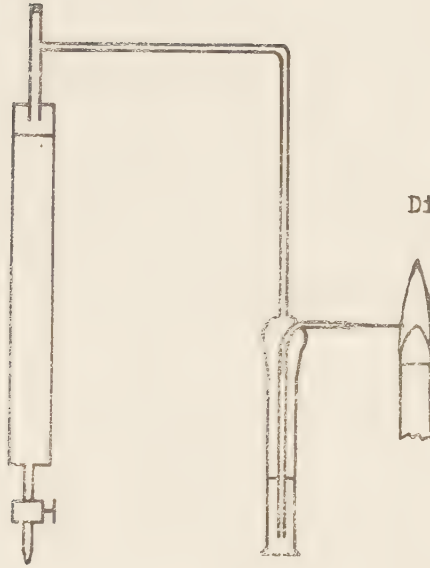


Figure 15

Dispositif d'aspiration

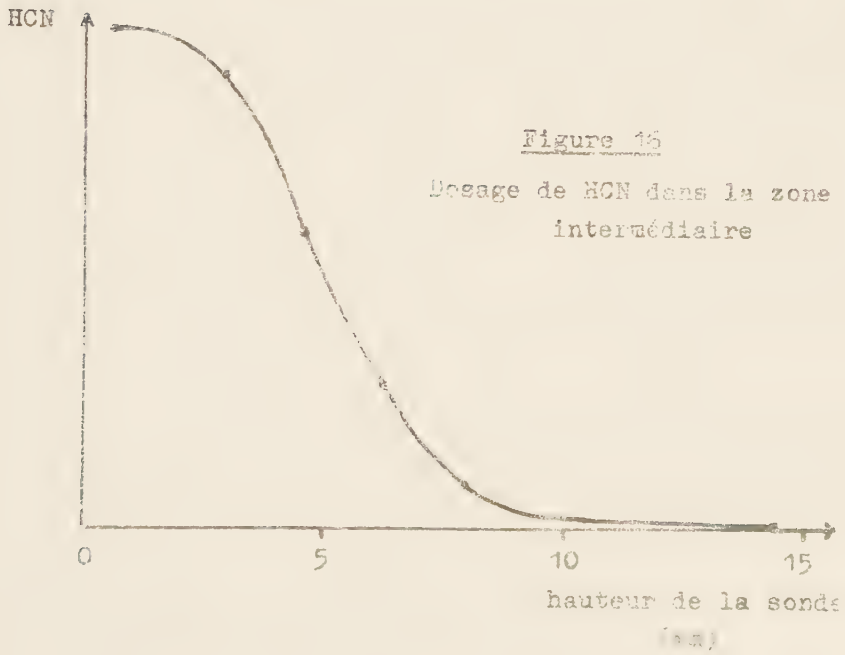


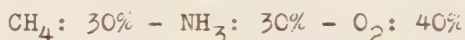
Figure 16

Dosage de HCN dans la zone
intermédiaire

On doit prendre soin de régler le débit de gaz aspiré à une valeur assez faible, pour éviter de perturber notablement la flamme. On règle, à cet effet, au moyen d'un tube de diamètre convenable, la durée d'écoulement de l'eau à une valeur voisine de 10 mn, ce qui correspond à un volume gazeux aspiré de $60 \text{ cm}^3/\text{mn}$. Le débit global des gaz entrant en combustion était, dans ces expériences, de l'ordre de $900 \text{ cm}^3/\text{mn}$. Si l'on tient compte de l'augmentation de volume due à la réaction et à l'élévation de la température, on voit donc que la quantité de gaz aspiré est faible par rapport au volume total des gaz qui traversent la flamme.

2 - Mesures effectuées dans la flamme brûlant à l'air libre

Les essais ont porté sur le brûleur à orifices multiples avec le mélange type:



Les dosages ont été effectués en différents points situés dans l'axe de la flamme. Les résultats obtenus montrent qu'il existe de l'acide cyanhydrique dans la zone intermédiaire et que la concentration d'acide diminue lorsque la hauteur croît à partir de la buse du brûleur.

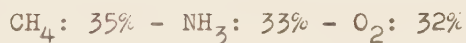
Tableau V

| hauteur de la sonde
au-dessus de la buse
(mm) | 1,5 | 3,5 | 5,5 | 7,5 | 9,5 | 15 |
|---|-----|-----|-----|-----|-----|----|
| nombre de cm^3 de
NO_2Ag nécessaires
à la neutralisation
des ions CN^- | 8,2 | 7,5 | 4,8 | 2,4 | 0,7 | 0 |

Les résultats portés dans le tableau V nous ont permis de construire la courbe de la figure 16 qui donne

la variation de la concentration de l'acide cyanhydrique dans la zone intermédiaire, en fonction de la hauteur. On voit que l'acide est complètement détruit à l'extrémité de la zone intermédiaire dont la hauteur est voisine de 15 mm pour le mélange étudié.

Nous avons effectué des mesures analogues pour un mélange de composition correspondant à la limite d'inflammabilité, qui donne, avec le brûleur à orifices multiples, un seul cône bien net de hauteur 6 mm et une zone intermédiaire de 22 mm. La composition du mélange était la suivante:



Une telle flamme serait soufflée si on la coiffait de l'enveloppe de silice. Les résultats des dosages figurent dans le tableau VI et la courbe correspondante est représentée sur la figure 17.

Tableau VI

| Hauteur
de la
sonde (mm) | 1,5 | 5 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 | 16 | 18 | 20 |
|------------------------------------|-----|---|-----|------|------|-----|-----|-----|-----|-----|
| cm ³ NO ₃ Ag | 0 | 0 | 4,0 | 13,6 | 10,0 | 7,5 | 5,4 | 4,0 | 1,0 | 0,5 |

Ces résultats mettent encore en évidence la présence de HCN immédiatement au-dessus du dard (hauteur 6 mm environ) et sa destruction dans la zone intermédiaire.

3 - Mesures effectuées dans la flamme brûlant en absence d'air

Les mêmes prélèvements faits dans la flamme de synthèse montrent qu'une certaine quantité d'acide cyanhydrique est détruite pendant la traversée de la zone lumineuse qui surmonte le dard (cf tableau VII)

Tableau VII

| $\begin{matrix} x \\ y \end{matrix}$ | C | 4 | 10 | 50 |
|--------------------------------------|------|------|------|------|
| 0 | 18,5 | | | |
| 6 | 16,0 | | | |
| 15 | 16,0 | 16,1 | 15,9 | 16,0 |

x: distance de l'ouverture de la sonde à l'axe du brûleur (mm)

y: hauteur de la sonde au-dessus de la buse (mm)

Les nombres portés dans le tableau donnent les quantités de nitrate d'argent nécessaire pour neutraliser les ions CN^- . On voit qu'il ne se produit pas de divergence notable des courants gazeux après le front de flamme et que le mélange est pratiquement homogène au-dessus de la flamme. D'autre part, on peut chiffrer la quantité d'acide détruit à 14% environ. Il s'agit probablement d'une décomposition thermique.

Influence d'un refroidissement brusque

Nous avons essayé de "tremper" les gaz issus de la flamme de synthèse, en envoyant sur l'enveloppe de silice un courant d'azote préalablement refroidi dans l'air liquide. Nous n'avons obtenu aucune amélioration sensible du rendement. Nous avons alors changé la méthode de refroidissement en modifiant l'enveloppe de

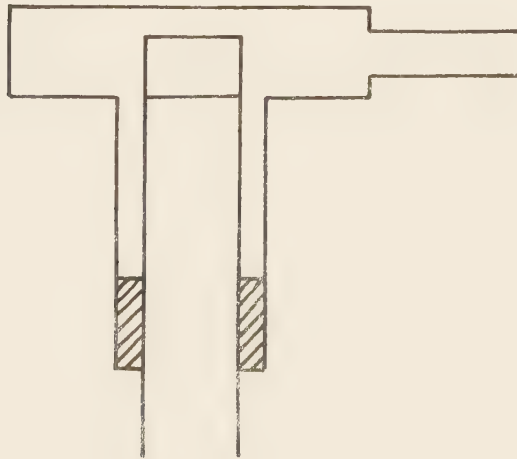
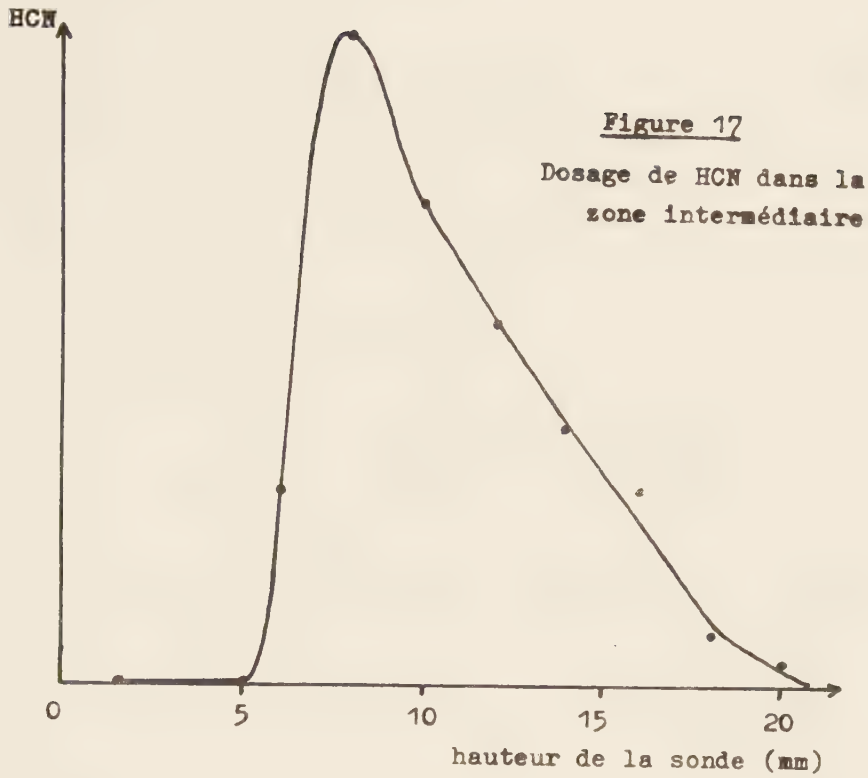


Figure 18

Enveloppe de silice pour le refroidissement brusque de la flamme

quartz de façon à écraser la flamme le plus possible sur une paroi froide (figure 18). On obtient, dans ces conditions, les résultats suivants:

| | | | |
|--|-----|------|-----------|
| - flamme à 15 mm de la paroi: | HCN | 2,51 | mmoles/mn |
| - flamme contre la paroi: | HCN | 2,77 | " |
| - flamme contre la paroi
refroidie par un courant
d'air froid: | HCN | 2,79 | " |
| - flamme contre la paroi
refroidie par un courant
d'eau: | HCN | 2,87 | " |

L'accroissement de la quantité d'acide cyanhydrique recueilli est de 9% dans ce dernier cas.

- - - - -

C H A P I T R E I I I

SPECTRE DE LA FLAMME

Dispositif d'observation

Une lentille en quartz forme une image de la flamme sur la fente d'un spectrographe à optique de quartz ouvert à $f/11$, dont la dispersion est 45 Å/mm vers 3800 Å . Au moyen d'une deuxième lentille, en verre, on projette simultanément une image de la flamme sur la fente d'entrée d'un spectrographe à deux prismes de verre, de la Société Générale d'Optique, d'ouverture $f/4,7$ et donnant une dispersion de 48 Å/mm vers 5650 Å .

Spectre de la flamme ternaïre (20)

Le spectre de la flamme génératrice d'acide cyanhydrique comprend les systèmes suivants:

1 - Système ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ de CH. La bande (0,0), $\lambda = 4315,0 \text{ Å}$ est excitée principalement à la base de la flamme.

2 - Système violet ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ de CN. Les séquences $v' - v'' = -1, 0, +1$ apparaissent sur toute la hauteur de la flamme, mais leur intensité est plus élevée à sa partie inférieure. Pour le mélange contenant 40% d'oxygène, 25% d'ammoniac et 35% de méthane, c'est la bande (0,0) de CN qui est la plus intense de toutes les bandes observées.

3 - Système ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH. Les arêtes des bandes (0,0) et (1,1), $\lambda = 3360,0 \text{ Å}$, sont visibles dans la même région de la flamme que les bandes de CN.

4 - Bande α de NH_2 . Cette bande est émise sur toute la hauteur de la flamme.

5 - Système ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ de CH. La bande (0,0), $\lambda = 3063,6 \text{ Å}$ est très faible, aussi n'est-elle visible que dans la

région inférieure de la flamme.

6 - Système de Vaidya de HCO. Ces bandes ne sont pas observées lorsque les concentrations des trois constituants du mélange sont voisines: en revanche, elles apparaissent à la base de la flamme pour les mélanges riches en méthane, mais elles sont toujours faibles. Dans ce dernier cas, on observe, en outre, un spectre continu comme dans l'émission de la flamme méthane-oxygène.

Les mêmes spectres sont observés quand on substitue le propane au méthane.

Lorsque le mélange ternaire brûle librement dans l'air, le spectre du cône intérieur de la flamme est très peu différent du précédent. La bande $\lambda = 4315,0 \text{ \AA}$ de CH est excitée uniquement dans la partie la plus basse du cône intérieur, tandis que le spectre des radicaux CN, NH et NH_2 est visible sur toute sa hauteur. Si le système violet de CN est plus intense à la base du dard, c'est, en revanche, immédiatement au-dessus de la zone d'émission de CH que l'intensité de la bande α est la plus élevée. Quant au spectre de OH, il apparaît avec une intensité sensiblement uniforme, aussi bien dans le panache que dans le dard. On doit noter, enfin, que les bandes de Swan de la molécule C_2 , qui sont fortement excitées dans la flamme méthane-oxygène, sont absentes du spectre du mélange ternaire étudié. Remarquons que l'arête de la bande la plus intense de C_2 a pour longueur d'onde $5165 \text{ \AA}$. Elle coïncide presque avec une raie intense du spectre de NH_2 : $5166 \text{ \AA}$. Il se pourrait que C_2 soit masqué partiellement par NH_2 , sur nos clichés. De toute façon, on peut dire que si le spectre de C_2 est présent, son intensité est extrêmement faible.

La présence des bandes de CH à la base de la flamme, alors que le spectre de OH est émis dans une zone plus élevée, semble indiquer que dans nos conditions expérimentales le radical CH n'est pas produit par la réaction: $\text{C}_2 + \text{OH} \longrightarrow \text{CO} + \text{CH}$ qui, d'après Gaydon, joue un rôle essentiel dans un certain nombre de flammes. (21). L'absence des

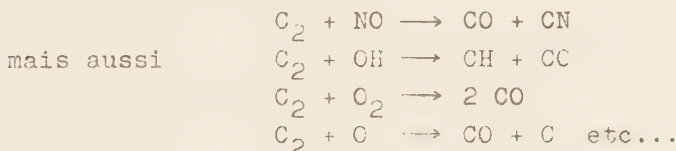
bandes de Swan dans la zone de réaction paraîtrait, d'ailleurs difficilement explicable si le radical C_2 était le principal responsable de la formation de la molécule CH dans la flamme méthane-ammoniac-oxygène.

Disparition des bandes de Swan en présence d'ammoniac

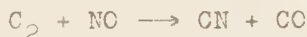
La disparition des bandes de Swan dans certaines flammes d'hydrocarbures a d'ailleurs déjà été constatée. Rössler et Behrens (22) ont étudié les spectres de flamme de benzène brûlant avec des comburants azotés (NO_2 , N_2O et NO_3H). Alors que la flamme benzène-oxygène émet principalement les spectres des radicaux C_2 , CH et OH, avec des comburants azotés, le spectre de C_2 et même, quelquefois, celui de CH, disparaissent en même temps qu'apparaissent les spectres de CN, NH et NO. Ils en déduisent la possibilité de la réaction élémentaire:

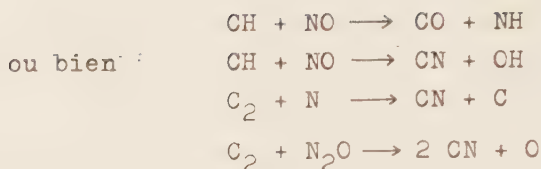


Pannetier, Barrère et Moutet (23) ont repris et discuté cette question. Ils ont montré que la disparition des spectres de C_2 et de CH pouvait s'obtenir avec des mélanges d'hydrocarbures et d'oxygène, très riches en oxygène. Ces auteurs arrivent à la conclusion que les mécanismes conduisant à la disparition des molécules C_2 sont les suivants:



l'oxygène provenant de la rupture du comburant azoté. La présence des spectres de CN et de NH serait due aux réactions:





Pannetier, Barrère et Moutet constatèrent de plus que HCO n'apparaissait pas avec les comburants nitrés. Si HCO est produit à partir de CH, comme ils le pensent, sa formation serait empêchée par la réaction:



Ces conclusions ne semblent pas pouvoir s'appliquer au mélange ternaire étudié puisque nous n'observons plus la présence des molécules C_2 dans des mélanges pauvres en oxygène, dès qu'on y ajoute de l'ammoniac (en même temps d'ailleurs que se trouve fortement réduite l'émission continue due aux particules de carbone). D'autre part, les bandes de HCO apparaissent sur les spectrogrammes pour tous les mélanges où la proportion de méthane est assez élevée vis-à-vis de celle de l'ammoniac.

Il faudrait supposer que c'est la présence des molécules NH_3 , NH_2 ou NH qui inhibe la formation des molécules C_2 , peut-être parce que ces dernières, ou les radicaux responsables de leur formation, réagissent sur les radicaux NH (ou NH_2) pour donner les molécules CN et HCN dans le cône de la flamme.

Zones d'émission des différents radicaux

Afin de préciser la zone d'émission des différents radicaux, nous avons formé l'image de la flamme sur la fente d'un spectrographe à l'aide d'une lentille de quartz, et mesuré avec soin le grandissement du système optique (en plaçant, par exemple, à la place de la flamme, un écran percé d'une fente de largeur connue, éclairée uniformément, et en mesurant la hauteur du spectre sur la plaque photographique). On peut ainsi ramener les mesures

faites sur la plaque aux dimensions réelles de la flamme.

On détermine la densité optique sur le cliché en faisant des pointés tous les 1,5 mm le long de chaque tête de bande et l'on construit les courbes d'émission des différents radicaux libres en portant en ordonnée la densité optique et en abscisse la hauteur.

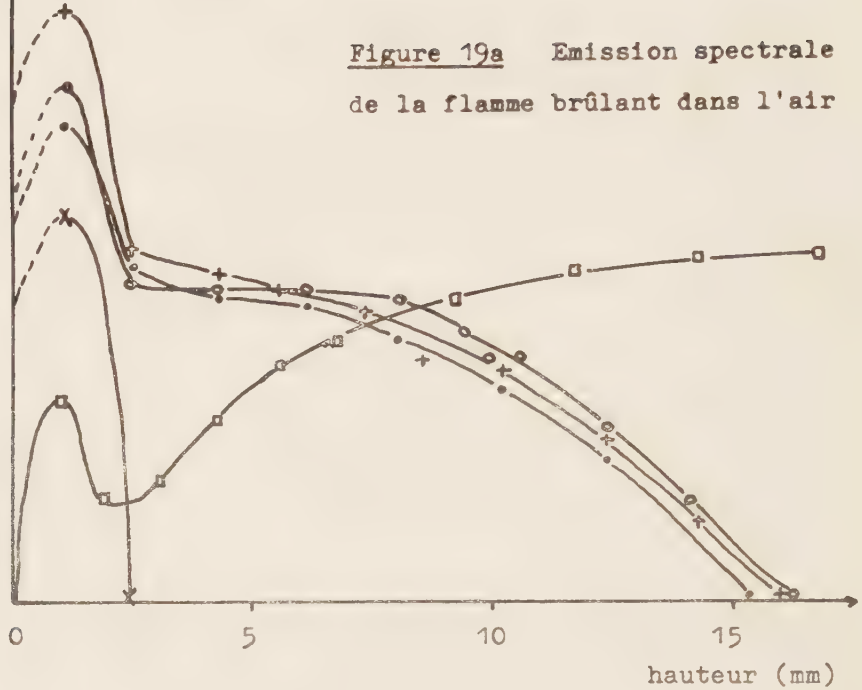
Si l'on prend soin de photographier le spectre dans l'axe d'un des petits cônes de la flamme, on obtient, pour les flammes avec et sans panache, dans le cas du mélange $\text{CH}_4 = 30\%$, $\text{NH}_3 = 30\%$, $\text{O}_2 = 40\%$, les courbes de la figure 19. Si, au contraire, on vise entre les cônes, l'émission due à CH est presque nulle, et pour les autres radicaux, le maximum très accusé situé vers 2 mm, s'affaiblit.

Lorsque la flamme brûle dans l'air (figure 19 a), on retrouve naturellement les trois zones déjà décrites. La première, correspondant au dard (photographie de l'un des cônes surmontant un orifice) est caractérisée par une intensité très élevée du spectre de tous les radicaux et par la présence de la bande $\lambda = 4315 \text{ \AA}$ de CH. Dans la seconde, (zone intermédiaire) on n'observe pas le spectre de CH et l'intensité des bandes de CN, NH et NH_2 diminue, d'abord lentement, puis plus rapidement vers le sommet. Cette intensité s'annule vers 15 mm, c'est-à-dire à la limite supérieure de la zone intermédiaire. La troisième zone, qui constitue à proprement parler le panache de la flamme, ne présente que le spectre de OH.

Ces résultats doivent être rapprochés de ceux concernant la mesure de la concentration de HCN dans la zone intermédiaire pour la flamme brûlant dans l'air. Le spectre est, en effet, identique, dans cette zone, à celui de la flamme $\text{HCN} - \text{O}_2$, qu'ont étudié L.Cohen et P. Simpson (24). Ces auteurs ont montré notamment que

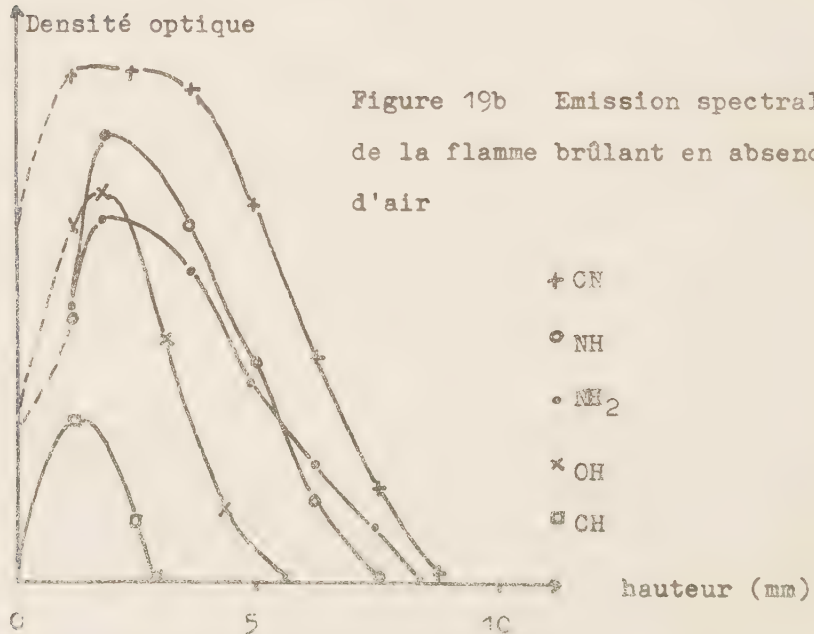
Densité optique

Figure 19a Emission spectrale
de la flamme brûlant dans l'air



Densité optique

Figure 19b Emission spectrale
de la flamme brûlant en absence
d'air



l'acide cyanhydrique brûle en émettant les spectres de CN, NH, NH_2 et NO. Le spectre de CH n'est pas excité dans cette combustion, ce qui est également le cas dans le cône intermédiaire. Toutefois, nous n'avons pas observé les bandes de la molécule NO, ce qui n'a d'ailleurs rien d'anormal puisque nous avons remarqué que NO était très peu excité dans les flammes pauvres en oxygène et que le mélange étudié contient une proportion d'oxygène nettement inférieure à celle qu'exigerait la combustion complète des gaz combustibles.

Il est donc possible, en définitive, que la combustion de l'acide cyanhydrique soit, au moins en partie, responsable de l'émission des radicaux CN, NH, NH_2 dans la zone intermédiaire.

D'autre part l'aspect des courbes d'émission du radical CH semble montrer qu'il existe deux mécanismes distincts de formation des molécules OH excitées, l'un intervenant dans la zone de réaction, et l'autre entrant en jeu uniquement dans la flamme brûlant à l'air libre, dans la zone où diffuse l'oxygène de l'air.

Pour la flamme sans panache (figure 19 b) l'émission des radicaux azotés se prolonge dans toute la zone lumineuse. L'élargissement du domaine d'émission de CH semble montrer que la zone de réaction est plus étendue que dans le cas de la flamme gainée d'air, mais dans la partie supérieure de la flamme de synthèse, il est possible que les radicaux azotés excités soient produits au cours de la décomposition partielle de HCN.

— — — — —

CHAPITRE IV

ETUDE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE LA FLAMME

On a cherché à déterminer les variations relatives de l'intensité de l'émission des radicaux CH, NH, CN et NH₂, en fonction de la concentration des constituants du mélange. Nous décrirons plus loin le dispositif optique que nous avons été amenés à utiliser. Les mesures ont porté sur les arêtes Q des bandes $\lambda = 4315,0 \text{ \AA}$ de CH et $\lambda = 3360 \text{ \AA}$ de NH, sur la bande $\lambda = 3883,4 \text{ \AA}$ de CN et sur le groupe de raies $\lambda = 4541 \text{ \AA}$ de la bande α de NH₂, ces quatre radiations pouvant être enregistrées au moyen du même spectrographe à optique de quartz.(20)

Nous avons étudié deux séries de mélanges, l'une contenant 60% de gaz combustible (la concentration d'oxygène étant constante et égale à 40%) et l'autre 65% de gaz combustible (proportion d'oxygène égale à 35%). Le débit global était toujours de 50 l/h.

Mode opératoire

1 - Méthode de mesure

On sait que la densité optique d'une plaque photographique soumise à un éclairement E pendant un temps t est donnée, dans le domaine d'exposition normale, par la relation:

$$D = \gamma \log Et^r + C$$

Si nous voulons comparer un éclairement E pour une radiation λ à l'éclairement E₀ pour une radiation voisine λ_0 , on peut écrire:

$$D_0 = \gamma \log E_0 t_0^r + C$$

$$D = \gamma \log E t^r + C$$

On construit les droites $D_0 = f(\log t)$ et $D = f(\log t_0)$ au moyen des clichés obtenus avec un secteur tournant à échelons logarithmiques. Pour $D = D_0$, on a:

$$\log E_0 t_0^r = \log E t^r$$

$$\log E = \log E_0 + r(\log t_0 - \log t)$$

$$\log E = \log E_0 + r\Delta S$$

Comme E_0 est constant, $r\Delta S$ donne, à une constante près, les variations de $\log E$. On peut ainsi, connaissant r , déduire de la détermination de ΔS la variation de $\frac{E}{E_0}$, c'est-à-dire celle d'une grandeur proportionnelle à E .

2 - Mesure du facteur r

La relation $D = \gamma \log E t^r + C$ peut s'écrire:

$$D = \gamma \log E + \gamma r \log t + C$$

Si l'on fait une série de clichés à éclairement constant mais à temps de pose variable, la pente de la droite $D = f(\log t)$ est γr .

Si l'on fait une série de clichés à temps d'exposition constant mais à éclairement variable, la pente de la droite $D = f(\log E)$ est γ . De la connaissance de γ et de γr , on tire r .

Nous avons utilisé un arc au mercure Gallois, fonctionnant en courant continu, à tension et à intensité contrôlées. Nous disposions d'une série d'écrans en quartz platiné, étalonnée pour les différentes longueurs d'onde à l'aide du spectrophotomètre enregistreur LERES. Les mesures de densités optiques étaient faites pour les raies:

$$4358 \text{ Å} - 4047 \text{ Å} - 3650 \text{ Å} - 3341 \text{ Å}$$

Les plaques photographiques étaient des plaques Guillemot Superfulgur.

Chaque cliché comportait 6 poses. Le temps de pose était le même pour chacune. Le secteur tournant était chaque fois placé devant la fente, mais différents écrans faisaient varier l'éclairement.

A titre d'indication, le tableau VIII donne la valeur des densités optiques des écrans utilisés (pour $4358 \text{ \AA}$) (25)

| Cliché | N° des écrans | Densité |
|--------|---------------|---------|
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 1 | 0,26 |
| 3 | 4 | 0,52 |
| 4 | 3 + 2 | 0,85 |
| 5 | 5 + 4 | 1,17 |
| 6 | 6 | 1,32 |

On voit que la variation de densité optique d'un cliché à l'autre est d'environ 0,25.

Pour le secteur tournant, la variation de $\log t$ d'un secteur à l'autre est de 0,40.

Les mesures faites sur un même secteur (temps constant) et différents clichés (éclairement variable) permettent de construire la droite: $D = f(\log E)$ et de mesurer la pente γ . Les mesures faites sur un même cliché (éclairement constant) mais sur différents secteurs (temps variable) permettent au contraire de construire la courbe $D = f(\log t)$ et de mesurer la pente γ_r .

Les résultats obtenus étant assez dispersés,

nous avons dû faire un grand nombre de clichés, de façon à avoir une valeur moyenne acceptable. Les résultats sont rassemblés sur le tableau IX.

Tableau IX

| λ
(Å) | γ | γ^r | r |
|------------------|----------|------------|------|
| 4358 | 1,89 | 2,24 | 1,19 |
| 4047 | 1,74 | 2,04 | 1,17 |
| 3650 | 1,33 | 1,45 | 1,09 |
| 3341 | 1,05 | 1,25 | 1,19 |

On voit que γ croît avec la longueur d'onde, tandis que r varie peu (ce que l'on observe habituellement).

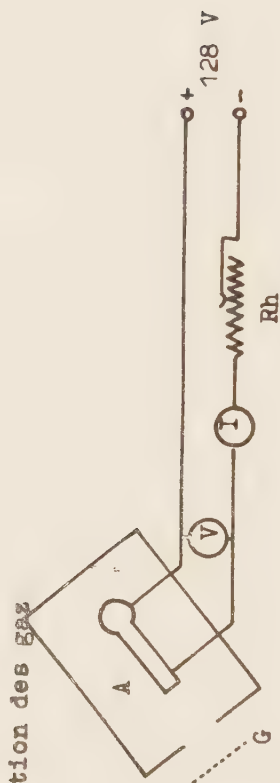
La valeur de r pour la raie 3650 Å doit être considérée comme peu sûre, par suite de la proximité des raies 3662,88 et 3663,28 Å et des risques de diffusion. Elle n'a d'ailleurs pas été utilisée dans les calculs.

3 - Détermination des intensités

Le montage optique qui devrait normalement être utilisé dans l'étude de la flamme est le montage astigmatique, qui permet d'avoir sur les échelons du secteur tournant un éclaircissement uniforme et par conséquent d'effectuer facilement les mesures nécessaires pour construire la droite $D = f(\log t)$. La faible intensité de la

Figure 20 Montage optique pour la photographie du spectre de mercure.

- D. Ecran diffuseur
- G. Grille métallique
- A. Arc Gallois
- E. Enveloppe de récupération des gaz
- S. Secteur tournant



D



E



S

flamme nous interdit d'adopter cette disposition, car les temps d'exposition sont de 7 heures en moyenne dans ces conditions. Nous avons donc projeté sur la fente du spectrographe, l'image de la flamme, au niveau du plus grand échelon du secteur tournant. Nous déterminons de cette façon-là, un seul point de la droite $D = f(\log t)$. Le temps de pose est réduit à 1 heure. On obtient des densités optiques comprises entre 0,5 et 1,5, domaine dans lequel la caractéristique des plaques est rectiligne. Cette caractéristique est construite à partir des mesures effectuées sur les raies de référence. Ces dernières sont les raies du mercure:

$\overset{\circ}{\text{A}}$
 4358 $\overset{\circ}{\text{A}}$
 $\overset{\circ}{\text{A}}$
 4047 $\overset{\circ}{\text{A}}$
 $\overset{\circ}{\text{A}}$
 3341 $\overset{\circ}{\text{A}}$

dont les longueurs d'onde sont assez voisines des radicaux CH et NH_2 , CN , NH que nous voulons étudier.

Afin de réaliser des temps de pose du même ordre de grandeur que ceux qui ont été employés pour la flamme, nous avons dû affaiblir le rayonnement provenant de l'arc au mercure Gallois. Nous avons utilisé, à cet effet, un écran diffusant de vitrolite, placé comme l'indique la figure 20. Pour la raie 3341 $\overset{\circ}{\text{A}}$, ce dispositif permet d'obtenir une exposition correcte avec des poses de 30 minutes. Pour les raies 4358 et 4047 $\overset{\circ}{\text{A}}$, il faut interposer, en outre, sur le trajet des rayons lumineux, une grille métallique de transmission de 18% environ.

Dans certains mélanges riches en oxygène, la flamme chauffe fortement la buse du brûleur. Il se produit une émission thermique intense qui gêne beaucoup les mesures quand elle ne les empêche pas totalement. D'autre part, la flamme présente un spectre continu assez intense lorsque le mélange est très riche en méthane. Aussi faut-il faire intervenir des corrections de fond continu. On a mesuré, à cet effet, la densité optique de la bande et dans son

voisinage immédiat, celle du spectre continu, puis l'on a déterminé les valeurs de ΔS correspondantes. Si E est l'éclairement dû à l'émission du radical libre et E' celui du fond continu, on peut écrire:

$$\log(E + E') = \log E_0 + r\Delta S$$

$$\log E' = \log E_0 + r\Delta S'$$

Ces deux équations permettent d'obtenir $\frac{E + E'}{E_0}$ et $\frac{E'}{E_0}$, d'où la quantité cherchée $\frac{E}{E_0}$.

Signification des mesures d'intensité

L'énergie rayonnée pour une transition donnée d'une molécule est égale au produit de l'énergie du photon émis $h\nu$, par le nombre de molécules n qui effectuent cette transition

$$I = n h \nu$$

Si, pour une espèce chimique donnée, on admet que n est proportionnel au nombre de molécules présentes dans le milieu réactionnel, la variation de l'intensité de l'émission de ces molécules représente la variation de leur concentration dans le milieu.

Le problème se pose de savoir si l'excitation des molécules est thermique ou bien si ces molécules sont excitées à la suite de réactions élémentaires exothermiques. Nos mesures de température de rotation, que nous exposerons au chapitre VI, semblent montrer que c'est le second processus qui est le plus vraisemblable. Toutefois, comme le premier processus ne peut être définitivement rejeté, il est intéressant de voir quelle serait l'influence de la température, dans le cas de l'excitation thermique.

Si ces dernières conditions étaient réalisées le nombre n que nous avons défini plus haut, dépendrait à la

fois du nombre N de molécules présentes dans le milieu et de la température. L'intensité lumineuse rayonnée pour une transition donnée serait alors:

$$I = A_{mn} N h \nu \frac{g_n}{g_m} \exp \left(- \frac{E_n - E_m}{kT} \right)$$

où A_{mn} est le coefficient de probabilité d'Einstein, qui est la probabilité pour qu'une particule dans l'état d'énergie E_n émette spontanément un photon $h\nu$ qui la ramène à l'état E_m et g_n et g_m sont respectivement, les poids statistiques des niveaux E_n et E_m . D'autre part $E_n - E_m = h\nu$.

Pour pouvoir comparer entre elles des grandeurs proportionnelles au nombre de molécules présentes dans le milieu, il est nécessaire que les intensités mesurées soient ramenées à une même température. Si T est la température expérimentale et T' la température prise pour base, on a:

$$\frac{I'}{I} = \exp \left[\frac{h\nu}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T'} \right) \right]$$

soit: $\log_{10} \frac{I'}{I} = K \frac{\Delta T}{TT'}$, $K = 0,43 \frac{h\nu}{k}$
 $\Delta T = T' - T$

I' sera l'intensité corrigée. K prend les valeurs suivantes:

radical CN: $1,59 \cdot 10^4$
 radical CH: $1,43 \cdot 10^4$
 radical NH: $1,84 \cdot 10^4$
 radical NH_2 : $1,36 \cdot 10^4$

Etude des mélanges à 40% d'oxygène

Nous avons opéré sur une série de neuf mélanges. Les températures ont été mesurées par renversement de raie comme nous le verrons au chapitre V.

Les enregistrements spectrographiques ont été effectués à la base de la flamme, c'est-à-dire sur une hauteur d'environ 4 mm. Cette hauteur englobe les dards et la partie la plus lumineuse de la zone qui surmonte les dards. La température introduite dans les formules de correction de l'intensité est la moyenne des valeurs déterminées dans cette zone.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau X et représentés par les graphiques des figures 21 et 22. Toutes les mesures ont été ramenées à la température $T' = 1815^{\circ} \text{ K.}$

5 HCN
cmes/mn

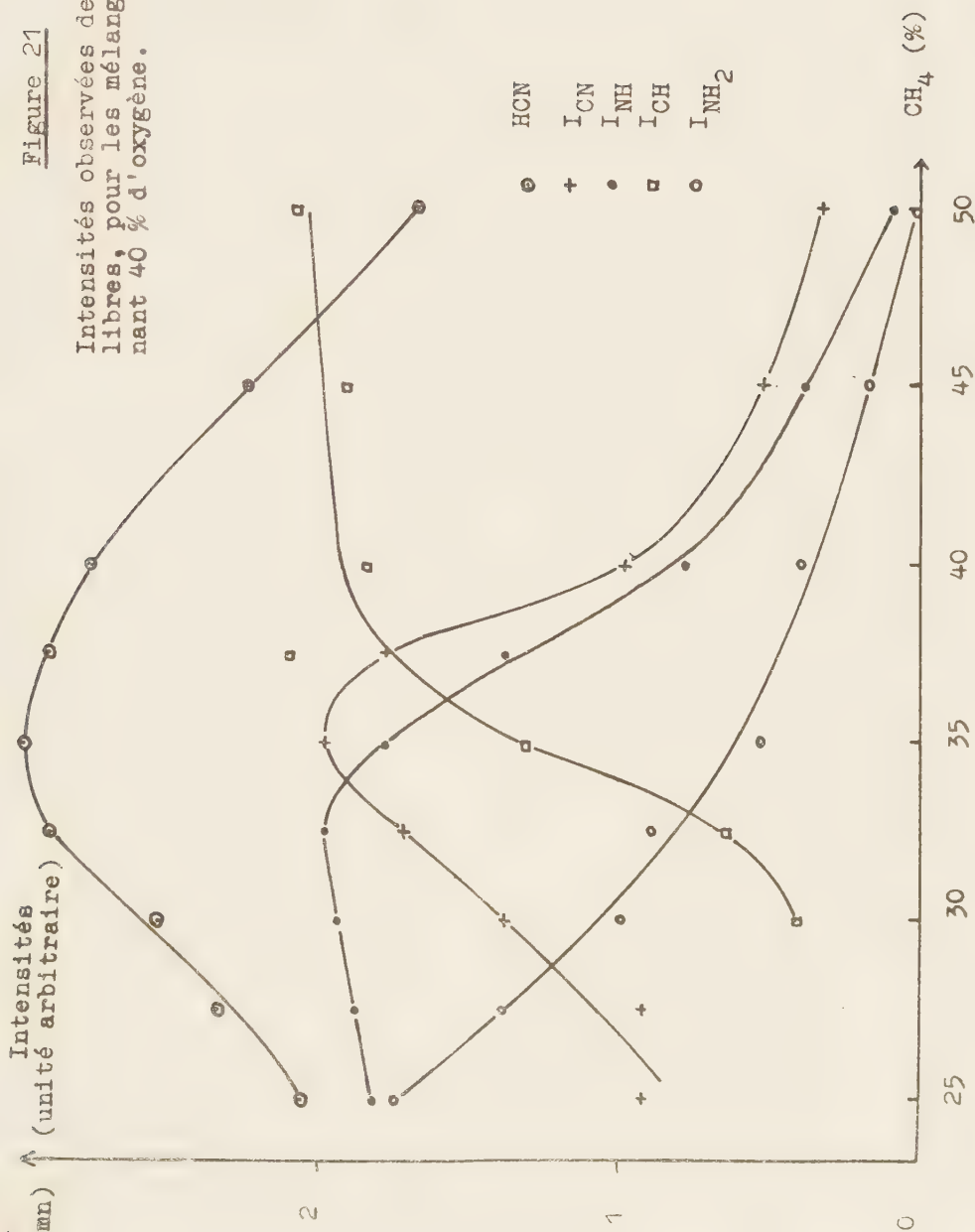


Figure 22

Variation de l'intensité
corrigée des radicaux libres
en fonction de la teneur en
méthane ($O_2 = 40\%$)



Tableau X

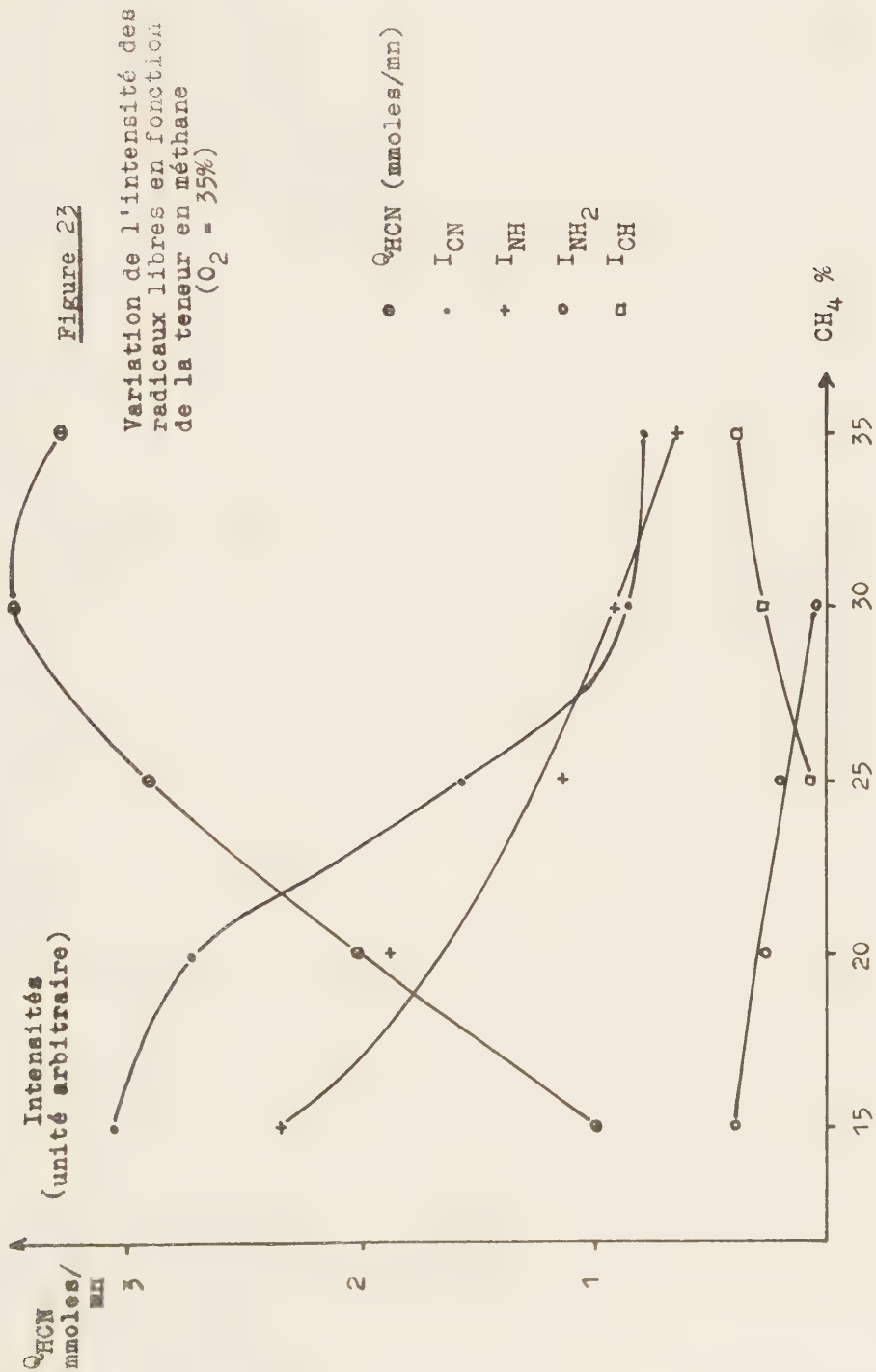
| % CH ₄ | 25 | 27,5 | 30 | 32,5 | 35 | 37,5 | 40 | 45 | 50 |
|-------------------|-----------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| % NH ₃ | 35 | 32,5 | 30 | 27,5 | 25 | 22,5 | 20 | 15 | 10 |
| HCN
mmole/mn | 2,07 | 2,35 | 2,55 | 2,91 | 3,00 | 2,91 | 2,77 | 2,26 | 1,69 |
| Ht. mesurées | I _{CH} | 0,47 | 0,47 | 0,70 | 0,87 | 0,90 | 0,50 | 0,27 | 0,17 |
| | I _{NH} | 0,92 | 0,95 | 0,98 | 1,00 | 0,97 | 0,40 | 0,27 | 0,05 |
| | I _{CH} | | | 0,21 | 0,33 | 1,07 | 0,93 | 0,97 | 1,05 |
| | I _{NH₂} | 0,88 | 0,70 | 0,50 | 0,46 | 0,27 | 0,20 | 0,09 | |
| T ° K | 1895 | 1875 | 1855 | 1835 | 1815 | 1805 | 1795 | 1775 | 1750 |
| Ht. corrigées | I _{CH} | 0,20 | 0,24 | 0,45 | 0,70 | 1,00 | 0,63 | 0,48 | 0,36 |
| | I _{NH} | 0,34 | 0,45 | 0,59 | 0,78 | 0,91 | 0,52 | 0,48 | 0,32 |
| | I _{CH} | | | 0,14 | 0,27 | 1,18 | 1,14 | 1,62 | 2,06 |
| | I _{NH₂} | 0,42 | 0,40 | 0,35 | 0,38 | 0,27 | 0,25 | 0,15 | |

Etude des mélanges à 35% d'oxygène

Nous avons opéré sur une série de cinq mélanges. Les mesures d'intensité ont été ramenées à la température $T' = 1775^\circ \text{ K}$. Les résultats sont rassemblés dans le tableau XI et les courbes donnant les intensités mesurées sont tracées sur la figure 23.

Tableau XI

| | | | | | | |
|----------------|---------------------|------|------|------|------|------|
| | % CH_4 | 15 | 20 | 25 | 30 | 35 |
| | % NH_3 | 50 | 45 | 40 | 35 | 30 |
| | HCN
mmole/mn | 1,00 | 2,02 | 2,95 | 3,40 | 3,24 |
| Int. mesurées | I_{CN} | 0,60 | 0,47 | 0,29 | 0,23 | 0,16 |
| | I_{NH} | 0,77 | 0,69 | 0,40 | 0,22 | 0,20 |
| | I_{CH} | | | 0,02 | 0,07 | 0,15 |
| | I_{NH_2} | 0,10 | 0,07 | 0,05 | 0,01 | |
| | $T^\circ \text{ K}$ | 1810 | 1790 | 1775 | 1755 | 1715 |
| Int. corrigées | I'_{CN} | 0,39 | 0,40 | 0,29 | 0,29 | 0,33 |
| | I'_{NH} | 0,47 | 0,57 | 0,40 | 0,29 | 0,46 |
| | I'_{CH} | | | 0,02 | 0,09 | 0,25 |
| | I'_{NH_2} | 0,07 | 0,06 | 0,05 | 0,01 | |



Discussion des résultats

La précision des mesures est limitée par la présence d'un spectre continu intense pour les mélanges riches en méthane et, dans le cas des fortes concentrations en ammoniac, par l'émission propre du disque réfractaire, qui est alors porté à l'incandescence.

1 - Mélanges à 40% d'oxygène

L'examen de la figure 21 conduit aux remarques suivantes:

a) L'évolution de Q_{HCN} et celle de I_{CN} , lorsqu'on modifie la composition du mélange combustible, sont assez peu différentes: les courbes correspondantes présentent un maximum pour une même valeur de la concentration (25% d'ammoniac et 35% de méthane).

b) L'intensité de l'émission du radical NH, qui est sensiblement constante tant que le rapport des concentrations du gaz ammoniac et du méthane est supérieur à 0,7, diminue rapidement au-delà.

c) L'intensité de la bande $\lambda = 4315 \text{ \AA}$ de CH varie peu tant que le rapport $\frac{C_{\text{NH}_3}}{C_{\text{CH}_4}}$ est inférieur à 0,6; pour les valeurs plus élevées, elle décroît rapidement.

d) Les bandes de CH et de NH sont toutes deux relativement intenses pour le mélange qui fournit les valeurs maximales de I_{CN} et de Q_{HCN} .

Ces résultats sont analogues à ceux qui avaient été obtenus dans l'étude de la décharge lumineuse à travers les mélanges méthane-ammoniac (12).

Le spectre de NH_2 n'était pas excité dans ce dernier cas. On voit que dans la flamme étudiée, son intensité décroît plus vite que celle de la bande

$\lambda = 3360 \text{ \AA}$ de NH , quand la concentration du gaz ammoniac diminue. Wolfhard et Parker (26) ont montré que dans la flamme de diffusion ammoniac-oxygène, l'ammoniac se dissocie d'abord en NH_2 , puis en NH . Si les conclusions de Wolfhard et Parker sont applicables à la flamme ternaire étudiée, il serait possible d'expliquer le résultat obtenu en admettant que la dissociation de l'ammoniac en molécule NH est relativement plus importante lorsque sa concentration diminue.

Dans le cas, moins probable, où l'excitation serait purement thermique, l'examen de la figure 22 montre que l'évolution de I_{CN} coïncide avec celle de Q_{HCN} , comme précédemment. I_{CH} et I_{NH_2} varient de la même façon que dans la première hypothèse. Par contre, I_{NH} passe par un maximum situé vers 35% de CH_4 . Ce fait nous semble difficilement explicable, à moins d'admettre que NH soit produit principalement par la destruction de HCN .

2 - Mélanges à 35% d'oxygène

Les résultats ne sont pas en accord avec ceux des mélanges à 40% d'oxygène. En particulier, la courbe de variation de I_{CN} est très différente de la courbe Q_{HCN} . Quant à I_{CH} et I_{NH_2} , ils sont très faibles, mais leurs variations sont analogues à celles qui ont été observées pour le mélange à 40% d'oxygène. Une remarque s'impose en considérant l'ensemble de la figure 23: l'intensité générale du spectre diminue constamment quand on augmente la proportion du méthane du mélange. Le fond continu dans la région $4500 \text{ \AA}$ augmente fortement (ce qui fausse considérablement les mesures de I_{CH} et I_{NH_2}). En même temps, on observe un dépôt appréciable de carbone sur l'enveloppe de

quartz et ce dépôt est d'autant plus abondant que la proportion de méthane est plus grande. Un tel phénomène n'est pratiquement pas observé lorsque le mélange contient davantage d'oxygène.

Il est possible que la couche de carbone ainsi formée absorbe une partie du rayonnement émis par la flamme, ce qui expliquerait probablement la forte diminution de l'intensité globale pour les mélanges contenant au moins 25% de méthane. De plus, cette absorption peut avoir lieu également dans la flamme elle-même. C'est pourquoi, en définitive, les mesures sont très incertaines et les résultats obtenus ne semblent pas pouvoir être considérés comme sûrs. Aussi nous n'avons pas représenté les courbes donnant les intensités corrigées et nous ne pensons pas que l'on puisse réellement tenir compte des résultats fournis par ces mélanges.

- - - - -

C H A P I T R E V

MESURE DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME

Principe de la méthode du renversement de raie

Si l'on forme sur une flamme colorée par des vapeurs métalliques (sodium, par exemple) l'image d'une lampe à filament de tungstène, et si l'on projette sur la fente d'un spectroscope l'image de l'ensemble, on observe, suivant les cas, la raie du métal plus brillante ou plus sombre que le fond continu voisin. En faisant varier la tension appliquée aux bornes de la lampe, on arrive à égaliser la luminance de la raie et celle du fond continu: ce qui se traduit par la disparition de toute discontinuité dans le spectre du ruban de tungstène. A ce moment, si l'on admet que le métal est excité d'une façon purement thermique, la température vraie des atomes de sodium est égale à la température de luminance du filament. En effet, si α_λ est le facteur d'absorption de la flamme pour la radiation λ , l_λ sa luminance et l'_λ celle de la source auxiliaire, la luminance de la raie de longueur d'onde λ dans le spectroscope est:

$$l_\lambda + l'_\lambda (1 - \alpha_\lambda)$$

Elle est égale à celle du fond continu immédiatement voisin, d'où:

$$l_\lambda + l'_\lambda (1 - \alpha_\lambda) = l'_\lambda$$
$$\text{et: } \frac{l_\lambda}{\alpha'_\lambda} = l'_\lambda$$

Or, d'après la loi de Kirchhoff, $\frac{l_\lambda}{\alpha_\lambda}$ est la

luminance du corps noir à la température des particules qui rayonnent. Donc, la température de luminance du filament de tungstène est égale à la température vraie des atomes de sodium. Si l'équilibre thermique entre ces atomes et les gaz de la flamme est réalisé, c'est la température de la flamme.

Dispositif expérimental (figure 24)

1 - Introduction du sodium

On utilise un pulvérisateur électrolytique branché sur le circuit d'oxygène. Une étincelle haute fréquence jaillit entre une électrode métallique et un cylindre de verre poreux trempant dans une solution de chlorure de sodium. L'appareil est parcouru par un courant d'oxygène qui entraîne les gouttelettes vaporisées. Le brouillard ainsi formé passe sur un desséchant qui absorbe la majeure partie de l'eau. Ainsi, la flamme est alimentée en particules solides de chlorure de sodium, ce qui limite au maximum le refroidissement de la flamme. (27) Par contre, ce mode de pulvérisation introduit une pulsation du débit d'oxygène qui diminue la précision dans la détermination du renversement de raie. L'interruption brutale du passage de l'étincelle peut même occasionner un soufflage de la flamme, surtout avec la flamme sans panache. Cette interruption a lieu lorsque la solution de chlorure de sodium est trop concentrée, ce qui provoque un dépôt de sel sur le cylindre de verre fritté.

2 - Circuit des gaz et brûleur

On utilise le même dispositif que pour l'étude spectroscopique de la flamme. Le brûleur est le même. Mais il a fallu modifier la pièce de quartz destinée à supprimer le panache. En effet, le chlorure de sodium, après avoir traversé la flamme vient se déposer sur les parois, les rendant opaques. On a donc ajouté à la pièce de quartz deux manchons cylindriques horizontaux, fermés par des

Figure 24 Dispositif expérimental pour la mesure
de la température par renversement de raie

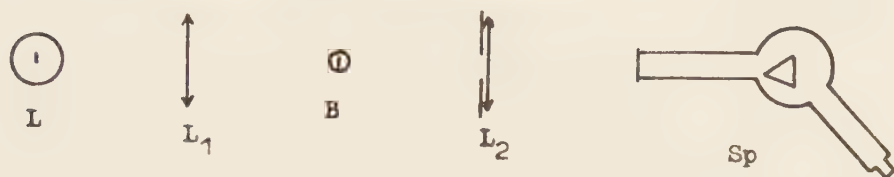
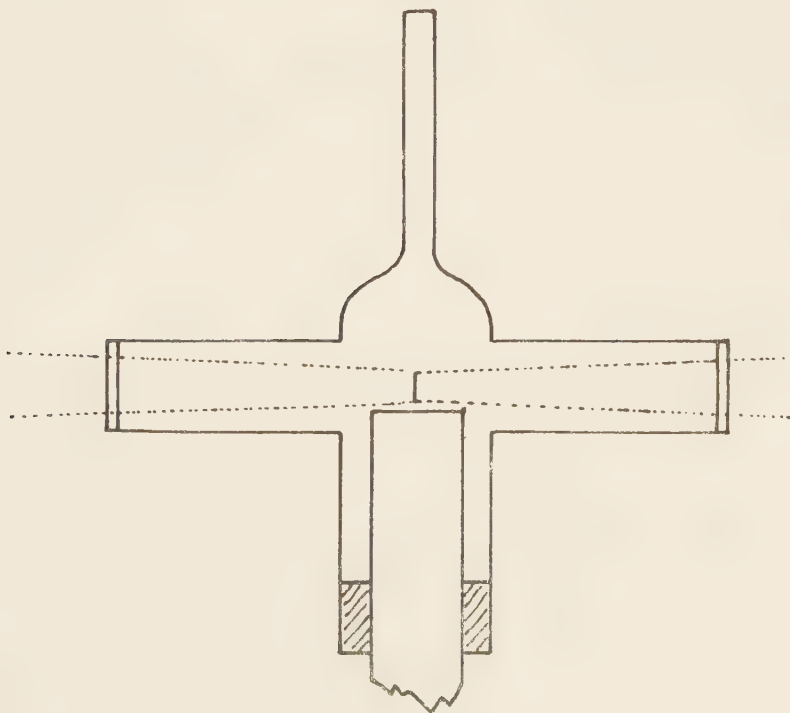


Figure 25 Pièce de quartz pour la mesure de
température dans la flamme sans panache



fenêtres planes. Aussi le tube de quartz a-t-il la forme représentée sur la figure 25. La distance qui sépare la flamme des fenêtres planes est suffisante pour éviter la formation de dépôt de chlorure de sodium; par contre, de la vapeur d'eau saturée d'acide cyanhydrique, se condense dans les manchons et il est nécessaire de les chauffer pour supprimer la condensation.

Nous avons mesuré la quantité d'acide cyanhydrique produite pour plusieurs mélanges. Si l'on prend soin d'empêcher l'eau de se condenser dans les manchons pendant la prise d'essai, on n'observe aucune variation par rapport aux valeurs obtenues antérieurement.

Par contre, il semble que la stabilisation de la flamme soit moins bonne avec ce nouveau type de couvercle. La flamme est soufflée plus tôt lorsqu'on fait croître la proportion de méthane, à oxygène constant. Tout se passe comme si la limite de stabilité de la flamme était décalée d'environ 5% vers les fortes teneurs en ammoniac. Par exemple pour les mélanges à 35% d'oxygène, la flamme est soufflée au-delà de 35% de méthane, alors qu'avec la pièce de quartz conique, on pouvait opérer avec un mélange contenant 40% de méthane.

3 - Montage optique

Le spectroscope doit recevoir sous un même angle solide le rayonnement de la lampe et les radiations provenant de la flamme. Nous avons donc utilisé 2 lentilles identiques de distance focale $f = 10$ cm. Nous avons placé successivement, à des distances constantes et égales à $2f$: la lampe L, la première lentille L_1 , le brûleur B, la seconde lentille L_2 et la fente du spectroscope S_p (fig. 24).

De façon à ne viser qu'une petite zone de la flamme, la hauteur de la fente est limitée par un diaphragme à 0,5 mm, la partie découverte se trouvant au centre de

l'image du ruban de tungstène.

4 - Montage électrique

On utilise une lampe Philips de 6 volts 16 ampères, alimentée par l'intermédiaire d'un dispositif comprenant deux rhéostats à curseur en série, dont l'un possède en parallèle une résistance fixe. On dispose ainsi d'un réglage fin et d'un réglage rapide.

La mesure de l'intensité qui parcourt la lampe doit être faite à $1/20$ d'ampère près environ (ce qui correspond pour la température du ruban de la lampe, à une variation de 5°). Nous avons utilisé à cet effet un millivoltmètre A.O.I.P. branché aux bornes d'une résistance de valeur connue avec précision, parcourue par le courant à mesurer. La tension lue sur le millivoltmètre est donc proportionnelle au courant. Afin de simplifier les lectures nous avons ajouté en série avec le millivoltmètre, une résistance appropriée, permettant de faire correspondre 1 ampère à 10 millivolts.

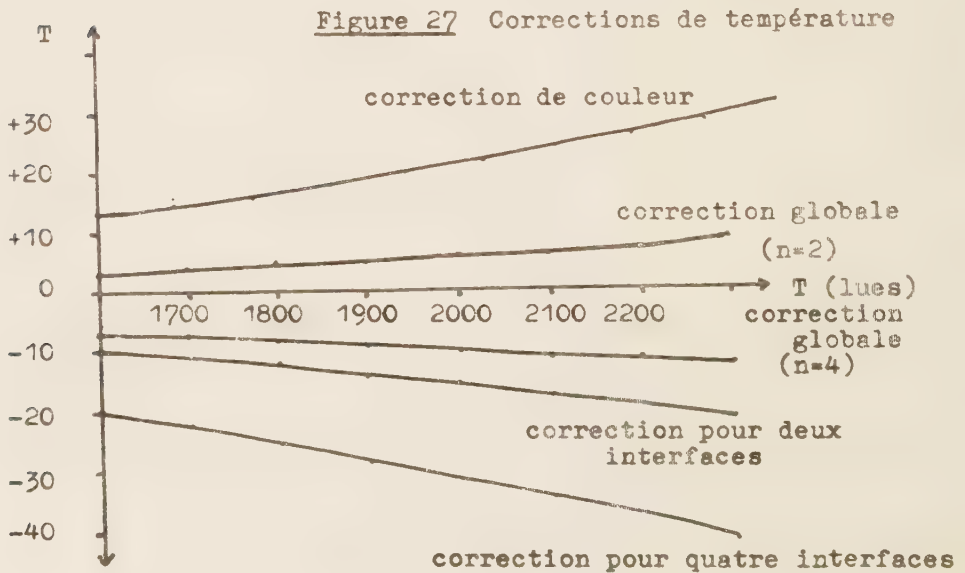
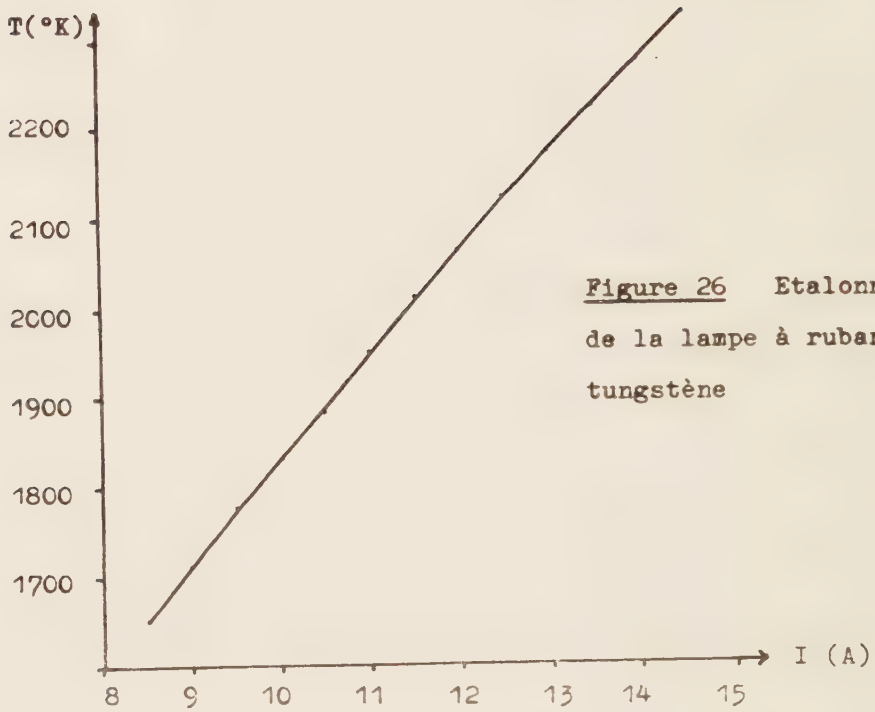
Etalonnage et corrections

1 - Etalonnage de la lampe

On dispose d'un pyromètre monochromatique à disparition de filament Chauvin et Arnoux, dont la précision est égale à $\pm 5^\circ$ approximativement.

Les visées sont faites au centre du ruban de tungstène, et l'on fait varier l'intensité de 0,5 en 0,5 ampère. On note chaque fois la tension correspondante, ce qui doit permettre par la suite, de vérifier si le filament n'évolue pas, une évolution du filament pouvant se traduire par une modification de la courbe $I = f(V)$. La figure 26 donne la représentation graphique de cet étalonnage.

Notons que les températures mesurées sont



les températures de luminance monochromatique du filament, les seules qui nous serviront.

2 - Corrections dues aux interfaces

En fait, ce que nous désirons connaître, c'est la température de luminance de la première image du filament, à la perpendiculaire du brûleur. Cette température n'est pas celle que nous avons mesurée au moyen du pyromètre, car il se produit des pertes de lumière, principalement par réflexion, à chaque interface des milieux réfringents placés entre la lampe et la flamme. D'où la nécessité d'une correction. Celle-ci peut se calculer à l'aide des formules du rayonnement des corps incandescents. Si S_λ est la température de luminance monochromatique du filament, celle que nous avons mesurée, et T sa température vraie, la luminance du filament a pour valeur, pour la longueur d'onde λ :

$$(1) \quad l_\lambda = C_1 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda S_\lambda}\right) = C_1 \lambda^{-5} \epsilon_\lambda \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right)$$

C_1 et C_2 sont des constantes et ϵ_λ le pouvoir émissif monochromatique du filament de tungstène. La luminance de l'image du filament, vue à travers n interfaces identiques, est:

$$(2) \quad l'_\lambda = C_1 \lambda^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda S'_\lambda}\right) = C_1 \lambda^{-5} \epsilon_\lambda (1-r)^n \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda T}\right)$$

S'_λ est la température de luminance de l'image du filament (celle que nous voulons calculer), et r le facteur de réflexion à la surface de séparation des milieux transparents intermédiaires. Dans notre montage, lentilles et lames à faces parallèles étaient en quartz.

Des équations (1) et (2), on tire:

$$\frac{1}{S'_\lambda} - \frac{1}{S_\lambda} = n \frac{\lambda}{C_2} \log_e (1-r)$$

ou, si les corrections ne sont pas trop fortes:

$$\frac{\Delta S_{\lambda}}{S_{\lambda}^2} = n \frac{\lambda}{C_2} \log_e(1-r)$$

On a pris pour λ la valeur $0,665 \mu$ (filtre du pyromètre à disparition de filament) et pour r , la valeur $0,046$ (facteur de réflexion à la surface de séparation air-silice). D'où le tableau XII, où l'on remarque que ΔS_{λ} est négatif.

Tableau XII

| T° K | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 |
|---|------|------|------|------|------|------|------|
| ΔS_{λ}
2 inter-
faces | -10 | -11 | -12 | -14 | -15 | -17 | -19 |
| ΔS_{λ}
4 inter-
faces | -20 | -22 | -25 | -28 | -31 | -34 | -37 |

3 - Correction de couleur

L'étalonnage de la lampe est fait à la longueur d'onde de $0,665 \mu$; il nous faut connaître les températures de luminance pour $\lambda = 0,589 \mu$, longueur d'onde du doublet du sodium. C'est cette température qui représente la température de la flamme quand le renversement de raie est réalisé.

Revenons aux luminances de l'image du filament à la perpendiculaire du brûleur. Elles peuvent s'exprimer de différents façons, suivant qu'on les exprime en fonction de la température de luminance S_{λ} ou de la température de couleur T_c .

Pour deux radiations de longueur d'onde λ_1 et λ_2 , on a :

$$I_{\lambda_1} = C_1 \lambda_1^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_1 S_{\lambda_1}}\right) = C_1 \lambda_1^{-5} \xi_c \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_1 T_c}\right)$$

$$I_{\lambda_2} = C_1 \lambda_2^{-5} \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_2 S_{\lambda_2}}\right) = C_1 \lambda_2^{-5} \xi_c \exp\left(-\frac{C_2}{\lambda_2 T_c}\right)$$

$$\text{soit } \frac{1}{T_c} = \frac{1}{S_{\lambda_1}} + \frac{\lambda_1 \log_e \xi_c}{C_2} = \frac{1}{S_{\lambda_2}} + \frac{\lambda_2 \log_e \xi_c}{C_2}$$

$$\text{et } \frac{1}{S_{\lambda_1}} - \frac{1}{S_{\lambda_2}} = (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{\log_e \xi_c}{C_2}$$

$$\frac{\Delta S}{S^2} \neq (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{\log_e \xi_c}{C_2}$$

où ξ_c est le pouvoir émissif de couleur du tungstène qui est donné dans les tables en fonction de la température vraie et de la température de luminance (28). Le tableau XIII donne les résultats de ce calcul.

Tableau XIII

| T° K | 1509 | 1597 | 1684 | 1771 | 1857 | 1943 | 2026 | 2109 | 2192 |
|------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| ξ_c | 0,381 | 0,378 | 0,376 | 0,373 | 0,370 | 0,367 | 0,364 | 0,362 | 0,359 |
| ΔS | 12 | 13 | 15 | 16 | 18 | 20 | 22 | 24 | 26 |

4 - Corrections globales

A chaque mesure d'intensité, on peut faire maintenant correspondre la température de luminance de l'image du filament pour $\lambda = 0,589\mu$.

Si T est la température lue sur la courbe d'étalonnage de la lampe, ΔT_1 et ΔT_2 les corrections d'interfaces et de couleur respectivement, la température vraie est:

$$T - \Delta T_1 + \Delta T_2$$

On a dressé le tableau des corrections globales à faire dans le cas de 2 interfaces et de 4 interfaces.

Tableau XIV

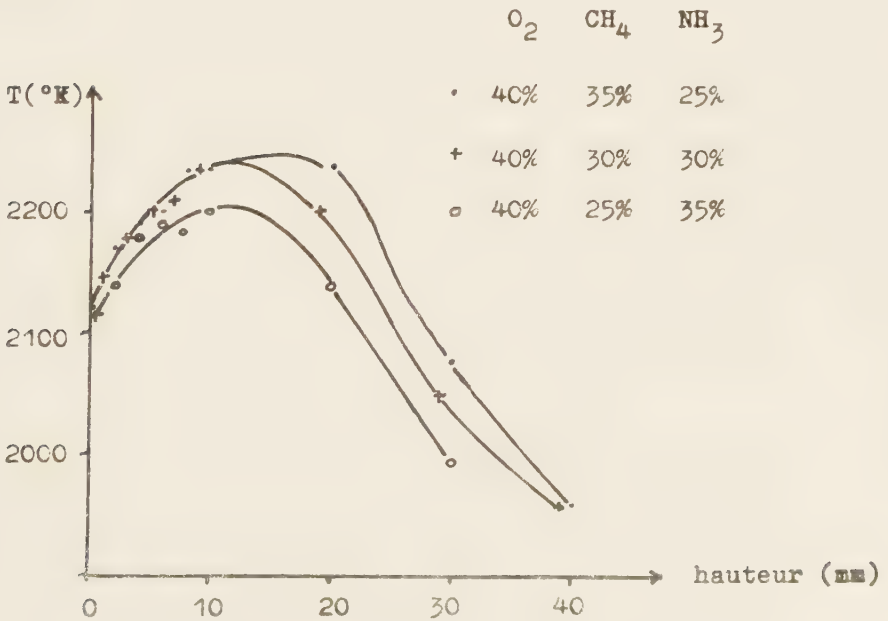
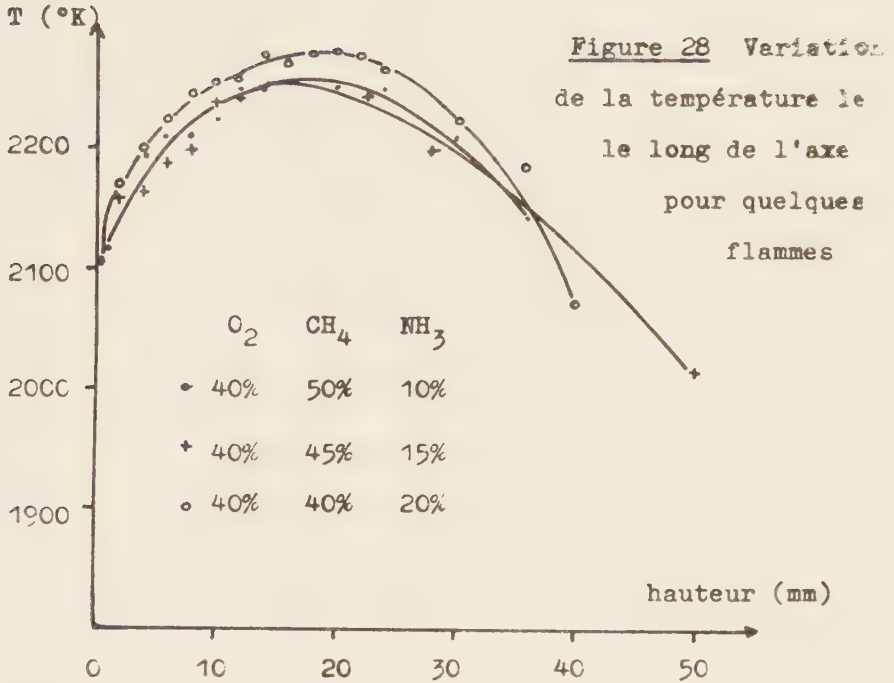
| T° K | 1600 | 1700 | 1800 | 1900 | 2000 | 2100 | 2200 |
|------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| Correction pour 2 interfaces | +3 | +4 | +5 | +5 | +6 | +6 | +7 |
| Correction pour 4 interfaces | -7 | -7 | -8 | -9 | -10 | -11 | -11 |

D'où les courbes de correction de la figure 2

Mesures des températures dans la flamme avec panache

1 - Limitation des mesures vers la buse du brûleur

Pour explorer la flamme, on déplace le brûleur par rapport à l'image du filament de tungstène, à l'aide d'un support à double crémaillère. Les déplacements sont



repérés au quart de millimètre près.

On ne peut faire de mesure à moins de 2 millimètres du brûleur, à cause de l'interception par la buse du faisceau lumineux venant de la lampe, et de la diffraction qui en résulte. En particulier, on ne peut espérer, pour les mélanges qui nous intéressent, mesurer la température au sommet de la première zone de la flamme, constituée de petits cônes distants d'environ 1 mm du sommet du brûleur.

2 - Mesures au centre du brûleur, pour quelques mélanges

On effectue une série de pointés depuis la buse jusqu'au sommet du panache. Pour stabiliser la flamme, très sensible aux déplacements d'air, on la place au centre d'un manchon métallique d'environ 10 cm de diamètre, échancré pour permettre le passage des faisceaux lumineux.

Les résultats sont rassemblés sur les figures 28 et 29

(figure 28: mélanges contenant 40% d'oxygène)

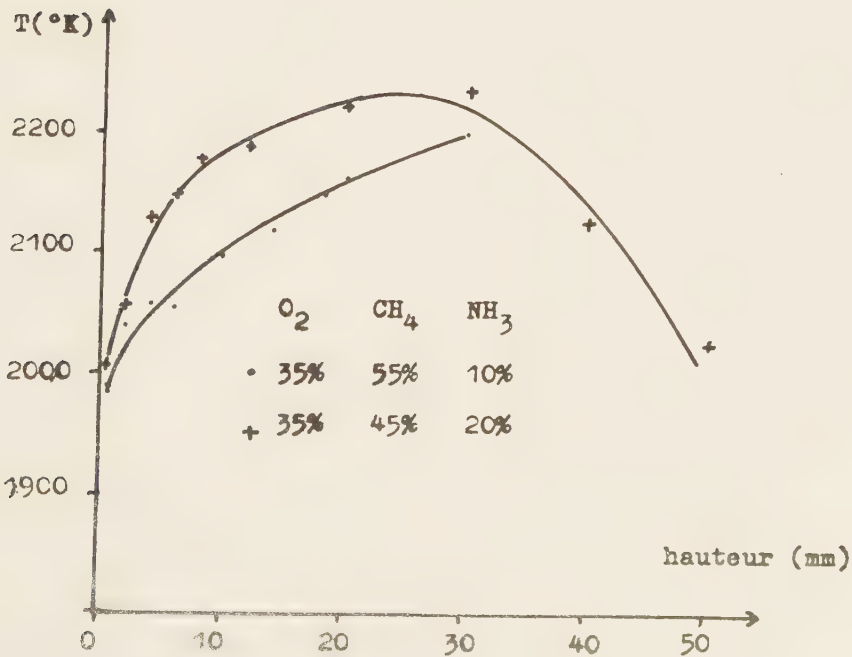
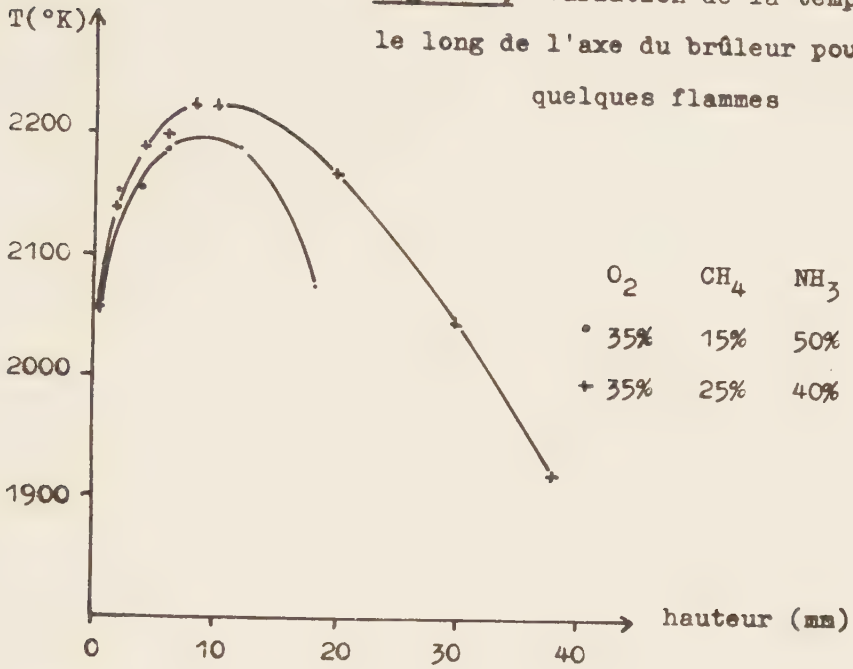
(figure 29: mélanges contenant 35% d'oxygène)

On voit que la température maximale varie peu d'un mélange à l'autre. Par contre, la température du panache décroît de plus en plus rapidement quand on augmente la proportion d'ammoniac, ce qui est logique, car la quantité de méthane diminuant, celle d'oxyde de carbone formé diminue simultanément.

3 - Isothermes pour le mélange O_2 40%, CH_4 30%, NH_3 30%

Pour construire les courbes d'égale température de la flamme avec panache, nous avons effectué une série de mesures le long de la flamme, depuis la buse du brûleur jusqu'au sommet du panache, et ceci à des distances variables du centre du brûleur. Nous n'avons fait les mesures que sur la moitié de la flamme, car la flamme est parfaitement symétrique.

Figure 29 Variation de la température
le long de l'axe du brûleur pour
quelques flammes



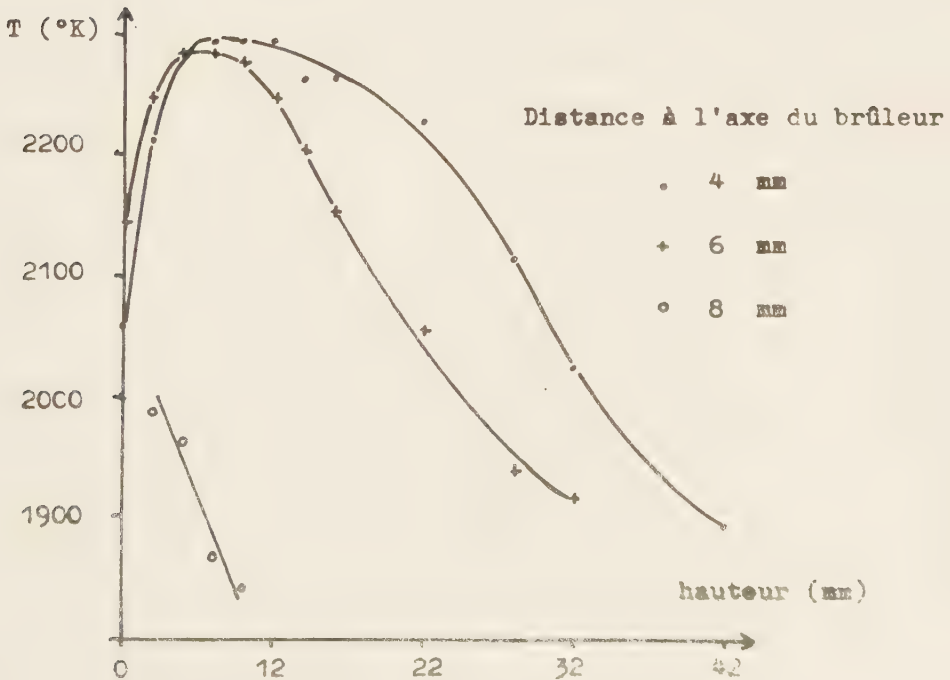
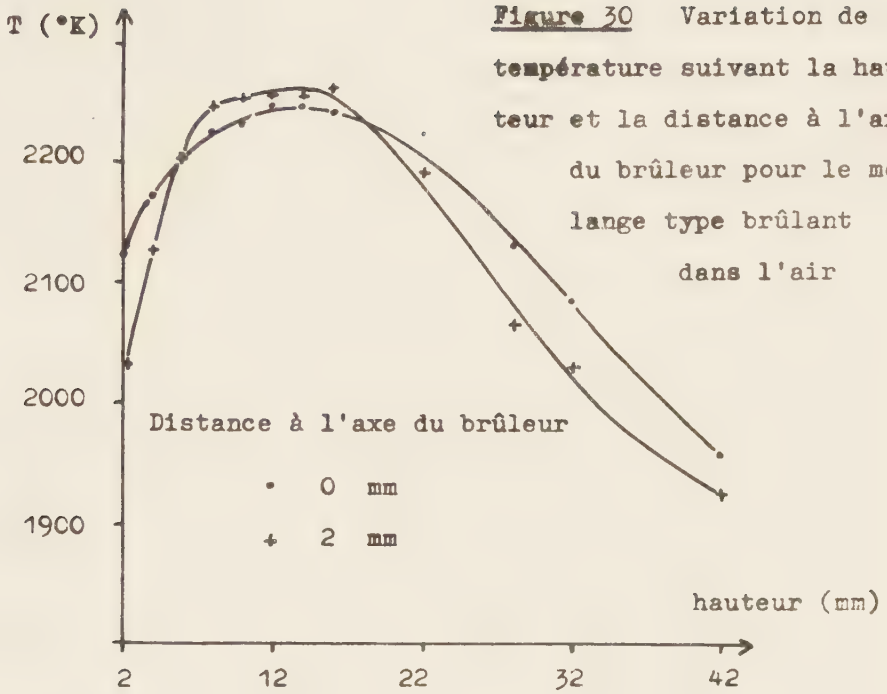
Le tableau XV, qui nous a servi à construire les courbes de la figure 30, x représente la distance du centre du brûleur au point où l'on a fait la mesure, et y, la hauteur de ce point au-dessus de la buse du brûleur, en mm.

Tableau XV

| $y \backslash x$ | 0 | 2 | 4 | 6 | 8 |
|------------------|------|------|------|------|------|
| 2 | 2120 | 2030 | 2055 | 2140 | 1985 |
| 4 | 2170 | 2150 | 2210 | 2245 | 1960 |
| 6 | 2200 | 2200 | 2280 | 2280 | 1865 |
| 8 | 2225 | 2245 | 2290 | 2280 | 1840 |
| 10 | 2230 | 2250 | 2290 | 2275 | |
| 12 | 2245 | 2250 | 2280 | 2245 | |
| 16 | 2240 | 2260 | 2260 | 2150 | |
| 22 | 2225 | 2190 | 2225 | 2050 | |
| 28 | 2130 | 2065 | 2110 | 1935 | |
| 32 | 2085 | 2030 | 2020 | 1915 | |
| 42 | 1960 | 1925 | 1880 | | |

Pour $x = 8$, les mesures deviennent très difficiles. A partir des courbes de la figure 30 on peut construire les isothermes, ce qui conduit à la figure 31 a.

On remarquera que la zone du maximum de température correspond à l'orifice de la buse du brûleur.



1911

- a) dans l'air
- b) dans l'azote
- c) avec la pièce de silice

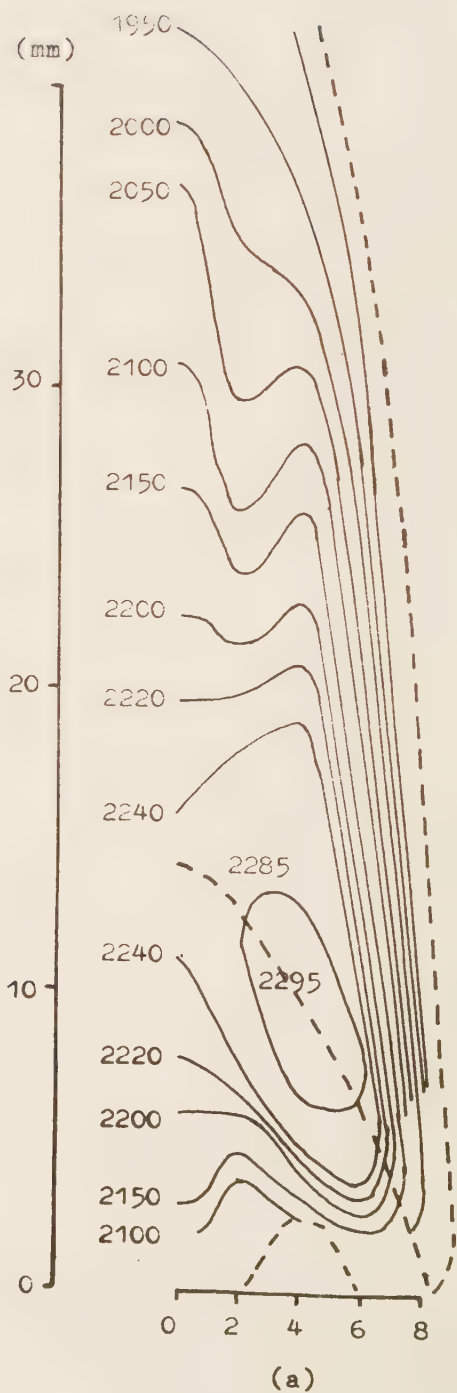
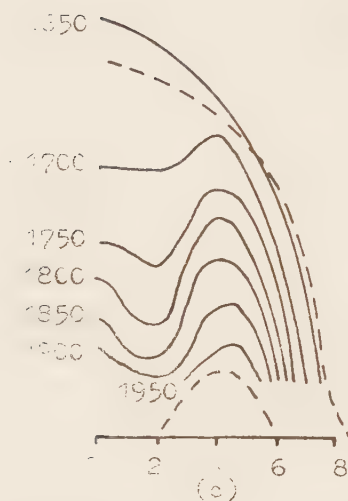


Figure 32 Variation de la température avec la composition du mélange

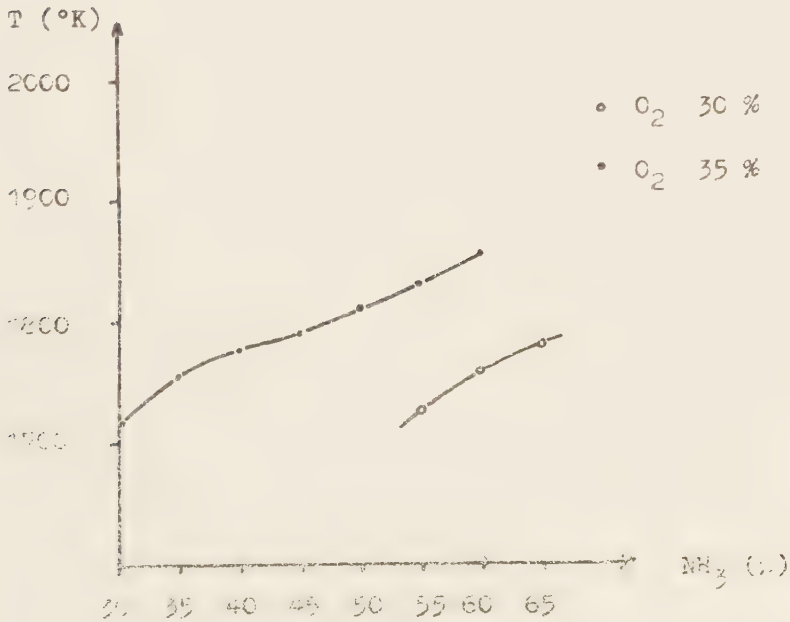
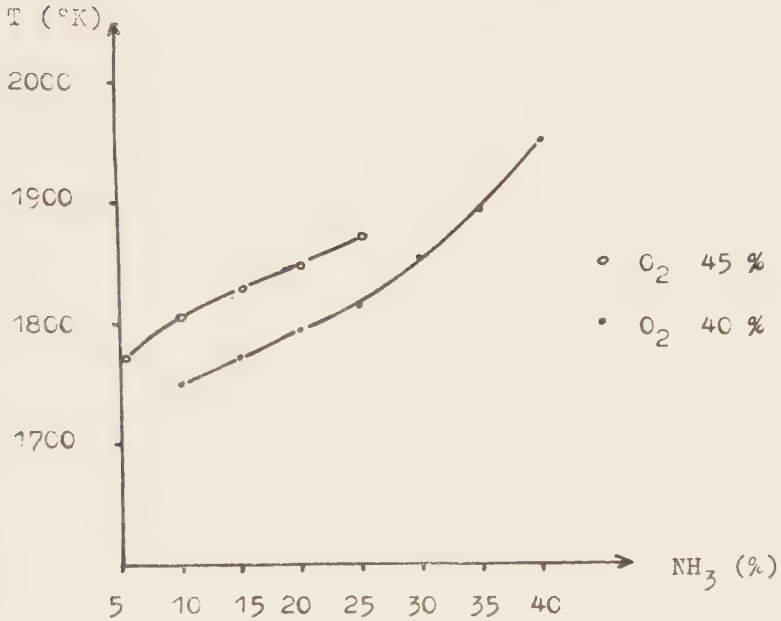


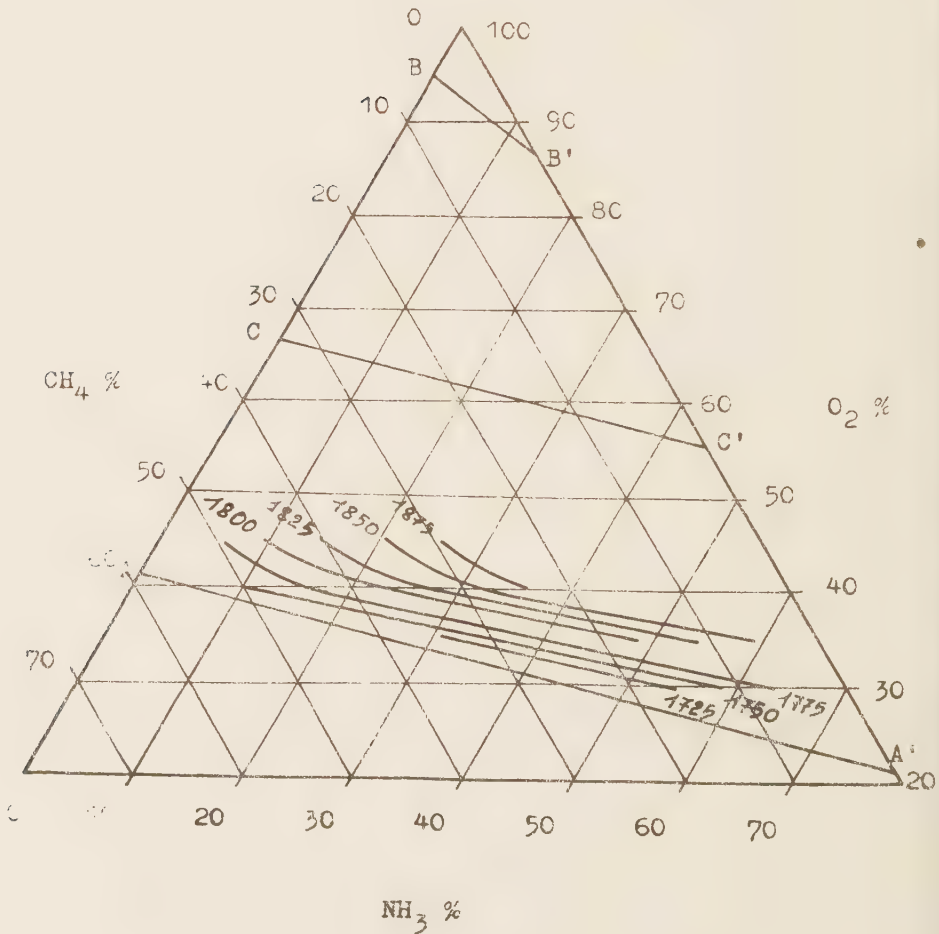
Figure 33

Température des flammes méthane-ammoniac-oxygène

AA' limite supérieure d'inflammabilité

BB' limite inférieure d'inflammabilité

CC' mélanges stoechiométriques



Mesure des températures sur la flamme sans panache

1 - Températures au centre du brûleur

Nous nous sommes placés dans les mêmes conditions que lorsque nous avons étudié le spectre de ces flammes, c'est-à-dire au centre du brûleur dans une zone comprise entre 2 et 4 mm au-dessus de la buse. Nous avons fait des mesures pour quatre séries de mélanges contenant respectivement 30, 35, 40 et 45% d'oxygène. Nous avons été limités par la limite d'extinction pour les mélanges à 30 et 35% d'oxygène et par les risques de retour de flamme dans les mélanges à 45% d'oxygène. Néanmoins, nous avons pu effectuer un certain nombre de mesures qui nous ont permis de construire les courbes de la figure 32. A partir de ces graphiques et en menant des horizontales de 25 en 25°, on obtient les différents mélanges isothermes et l'on construit le diagramme de la figure 33.

On remarquera, sur ce diagramme, que les courbes isothermes sont presque parallèles à la limite de stabilité de la flamme (limite supérieure d'inflammabilité dans les conditions de l'expérience), et que, dans l'intervalle de concentration où nous avons travaillé, la température s'élève lorsque la proportion d'ammoniac croît, la quantité d'oxygène restant constante. Cette dernière constatation pourrait paraître illogique, étant donné que la flamme méthane-oxygène est plus chaude que la flamme ammoniac-oxygène, tout au moins pour le mélange stoechiométrique. Mais les concentrations sont, dans nos expériences, très différentes de celles des mélanges stoechiométriques, qui ne correspondent d'ailleurs pas aux mêmes proportions pour le méthane et pour l'ammoniac. En effet, on a :



On voit que pour ces deux flammes les mélanges stoechiométriques correspondent respectivement aux rapports:

$$\frac{\text{CH}_4}{\text{O}_2} = \frac{1}{2} \quad \text{et} \quad \frac{\text{NH}_3}{\text{O}_2} = \frac{4}{3}$$

Nos mesures ont porté sur des mélanges dont la concentration en ammoniac variait de 10 à 60% environ, tandis que la concentration du méthane variait de 50 à 10%. Si l'on considère les mélanges contenant 35% d'oxygène, on voit, d'après les isothermes de la figure 33, que la température est maximale quand la proportion de méthane est la plus faible. La concentration de l'ammoniac est alors de 60% environ. On n'est pas loin de la proportion stoechiométrique O_2/NH_3 . Au contraire, la température est la plus basse lorsque la teneur du mélange en méthane est de l'ordre de 40%. Dans ces conditions, on est loin du mélange stoechiométrique O_2/CH_4 .

Remarquons enfin que cette discussion est incomplète car il faudrait également faire intervenir l'influence de la formation de HCN.

2 - Isothermes pour le mélange: O_2 : 40%; CH_4 : 30%; NH_3 : 30%

a) Flamme en atmosphère d'azote

La flamme est enfermée dans une enveloppe de verre munie de deux fenêtres de quartz. Un courant d'azote entraîne les gaz produits vers la colonne d'absorption. Un manchon souple relie le brûleur à l'enveloppe, assurant l'étanchéité et permettant un double mouvement du brûleur: transversal et vertical. Dans ces conditions, la production d'acide cyanhydrique est inférieure à celle que donne la flamme recouverte de l'enveloppe de silice. La réduction est d'environ 20%.

Les résultats des mesures de température sont rassemblés dans le tableau XVI.

Tableau XVI

| $\begin{smallmatrix} y \\ x \end{smallmatrix}$ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 | 1950 | 1880 | 1830 | 1780 | 1740 | 1710 | 1685 |
| 2 | 1975 | 1910 | 1855 | 1780 | 1705 | 1685 | |
| 4 | 2120 | 1980 | 1900 | 1815 | 1755 | 1705 | 1660 |
| 6 | 1990 | 1745 | 1700 | 1660 | | | |

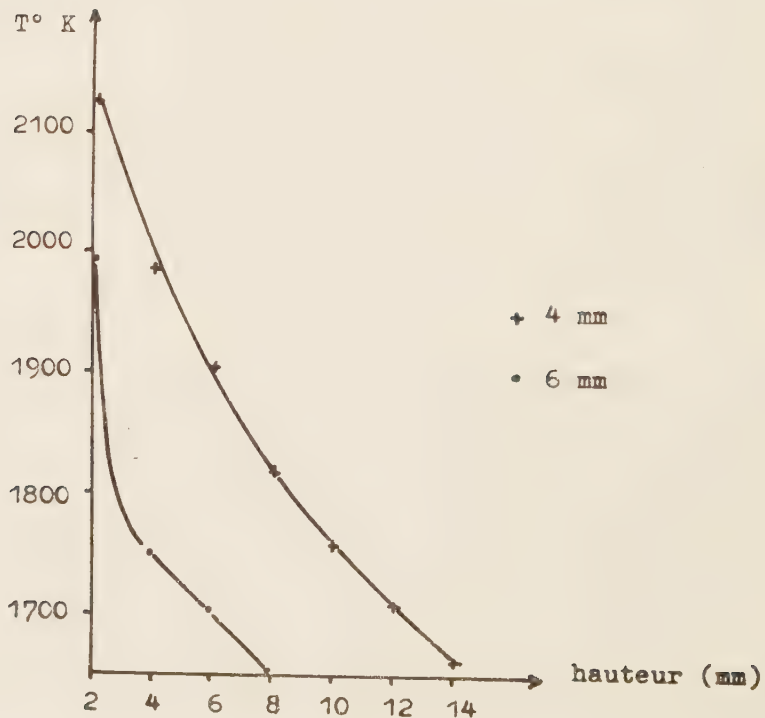
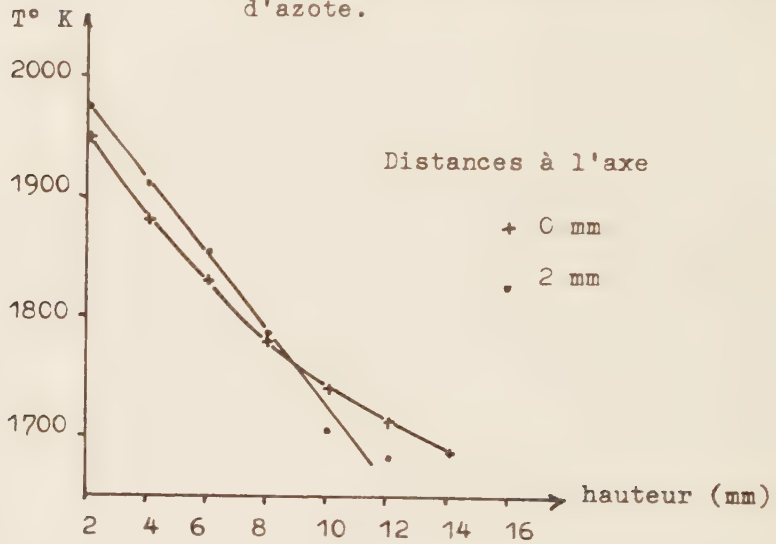
A partir de ce tableau, nous avons construit les courbes de température de la figure 34, qui nous ont permis de tracer le réseau d'isothermes de la figure 31 b.

b) Flamme avec enveloppe de quartz

L'enveloppe de quartz avec ses fenêtres planes, telle que nous l'avons utilisée pour les mesures de température du paragraphe 1 ne permet pas un déplacement du brûleur suffisant pour explorer toute la flamme. Dès qu'on s'éloigne du centre, on diaphragme le faisceau lumineux provenant de la lampe à ruban de tungstène; il se produit, en outre, des réflexions sur les tubes de quartz horizontaux portant les fenêtres.

On a dû utiliser pour les mesures de température des fenêtres de quartz de 30 mm de diamètre,

Figure 34 Variation de la température suivant la hauteur et la distance à l'axe du brûleur pour le mélange type brûlant en atmosphère d'azote.



soudées sur des supports horizontaux de forme conique. Dans ces conditions, la flamme ne semble pas modifiée, mais la quantité d'acidecyanhydrique formé est inférieure de 10% à celle produite dans les conditions antérieures. Cette diminution s'explique facilement, car il se crée un mouvement tourbillonnaire des gaz brûlés au niveau de la soudure de la pièce de quartz et des troncs de cône horizontaux. Ce mouvement est mis en évidence par les traces en forme de spirale que laisse le chlorure de sodium sur les parois de l'enveloppe de quartz. Ces courants gazeux ont pour conséquence de faire passer de nouveau près de la flamme une partie des gaz de combustion.

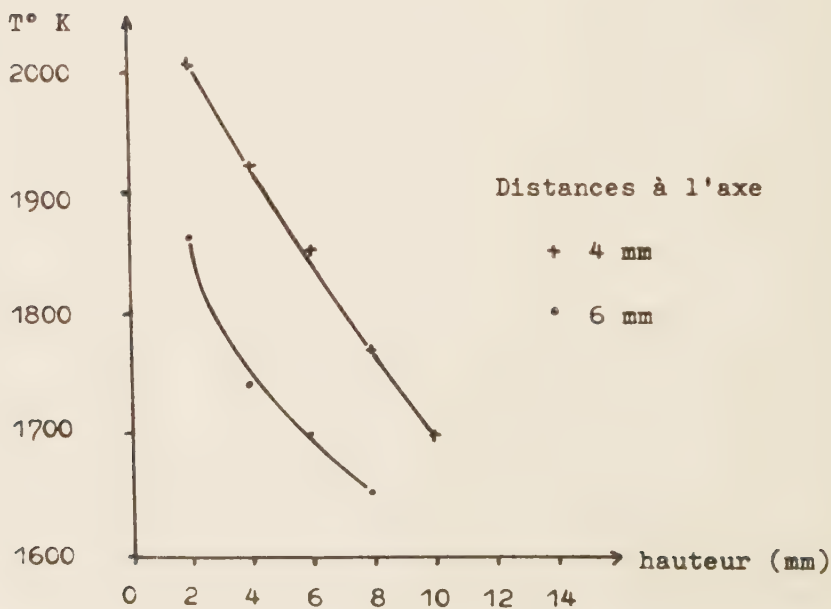
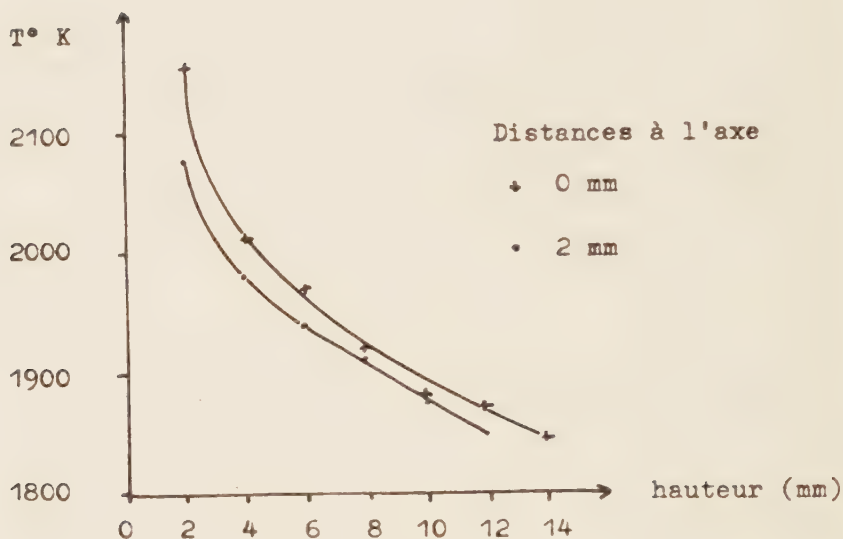
Les mesures de température ont été effectuées suivant plusieurs verticales et les résultats sont rassemblés dans le tableau XVII.

Tableau XVII

| $\begin{smallmatrix} y \\ x \end{smallmatrix}$ | 2 | 4 | 6 | 8 | 10 | 12 | 14 |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| 0 | 1955 | 1807 | 1767 | 1717 | 1683 | 1673 | 1648 |
| 2 | 1876 | 1777 | 1742 | 1727 | 1673 | 1648 | |
| 4 | 2005 | 1921 | 1852 | 1767 | 1703 | | |
| 6 | 1866 | 1742 | 1700 | 1653 | | | |

On a construit comme précédemment, les courbes de température (figure 35). On en a déduit le réseau d'isothermes de la figure 31 c.

Figure 35 Variation de la température suivant la hauteur et la distance à l'axe du brûleur, pour le mélange type brûlant avec la pièce de silice.

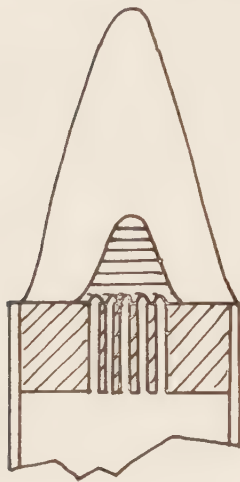


Discussion des résultats

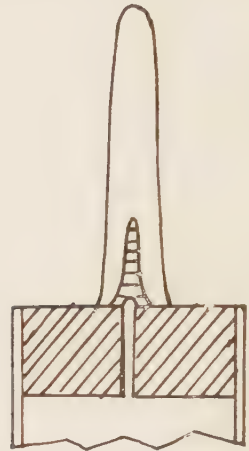
La flamme étant entièrement colorée par le chlorure de sodium, les mesures que nous avons faites ne fournissent qu'une valeur moyenne de la température dans la zone traversée par le rayon lumineux provenant de la lampe à ruban de tungstène. Cet inconvénient n'est pas très gênant lorsqu'on détermine la température en un même point pour différentes flammes, car ce qui importe, ce n'est pas la valeur absolue des températures (on ne peut d'ailleurs parler, pour l'ensemble d'une flamme, que d'une température moyenne) mais plutôt leurs valeurs relatives. En revanche, quand on cherche à construire les isothermes d'une flamme donnée, il convient de préciser davantage la signification de la grandeur mesurée.

Pour apprécier l'influence éventuelle de l'épaisseur de la flamme et l'importance du rôle joué par la couche plus froide entourant la zone intermédiaire sur la température mesurée dans cette région, nous avons modifié le brûleur de façon à obtenir une flamme plate et rendre ainsi prépondérante l'influence des bords de la flamme, si elle existe. Dans ces essais, les orifices de la buse du brûleur n'étaient plus distribués sur une circonférence, mais alignés, comme le montre la figure 36. Une série de mesures de température faites sur une verticale, au centre du brûleur, a donné les résultats représentés sur la courbe de la figure 37. Sur cette même courbe, nous avons fait figurer les températures obtenues avec le brûleur habituel. On remarque qu'on obtient la même température maximale, à la même hauteur, dans les deux cas. Toutefois, le gradient de température dans la flamme plate est plus grand. Ce qui s'explique facilement car, dans la flamme conique, le refroidissement est moins rapide à la base du panache et la zone intermédiaire, qui est plus large, se trouve comprise à l'intérieur de la couronne des dards, elle est donc vraisemblablement plus

Figure 36 Brûleur donnant une flamme plate

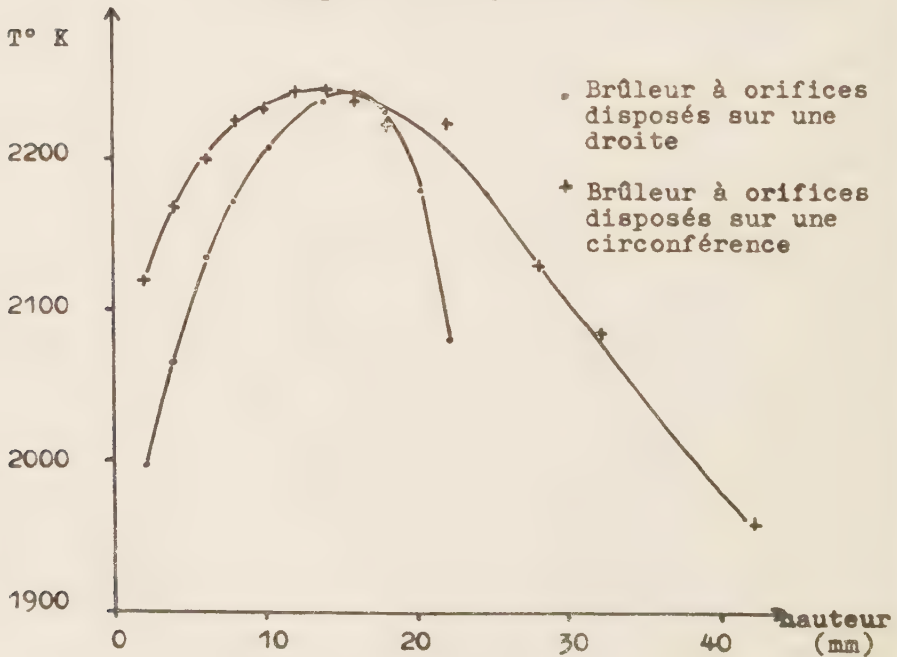


vue de face



vue de profil

Figure 37 Comparaison de la variation de température le long de l'axe pour les deux brûleurs



chaude que dans le brûleur plat.

Ces résultats semblent montrer que la couche gazeuse qui entoure la zone intermédiaire de la flamme ne doit pas jouer un rôle prépondérant et par suite que les isothermes que nous avons tracées pour la flamme à orifices disposés sur une circonférence doivent représenter assez correctement la répartition des températures, bien qu'il s'agisse, pour chaque point, d'une température moyenne.

Ajoutons, enfin, que la production d'acide cyanhydrique est la même pour les deux brûleurs.

Nous avons effectué quelques mesures de température en essayant de ne colorer qu'un point de la flamme. On utilise, à cet effet, une fine aiguille de quartz, préalablement trempée dans un bain de chlorure de sodium en fusion, que l'on introduit dans la flamme successivement en divers points. La valeur absolue de la température mesurée est évidemment faussée par la perturbation que l'aiguille de quartz introduit dans la flamme, mais il est important de noter que nous n'avons observé aucune discontinuité de température en passant de la zone intermédiaire au panache, ce qui confirme, une nouvelle fois, l'hypothèse que, pour la flamme brûlant à l'air libre, la diffusion de l'air intervient aussi bien dans la zone intermédiaire que dans le panache. Aussi ne doit-on pas s'attendre à ce que les isothermes épousent la forme de la zone intermédiaire, comme ce devrait être le cas si la surface conique de cette zone constituait un second front de réaction, analogue au dard. C'est ce que montre la figure 31 a, sur laquelle on a tracé, en pointillé, les limites des zones telles qu'on a pu les définir par enregistrement photographique. On voit, au contraire, que le bord du panache correspond pratiquement à une isotherme et que l'écart est faible pour la flamme recouverte et même pour la flamme brûlant en atmosphère d'azote.

C H A P I T R E V I

TEMPERATURE DE ROTATION DES RADICAUX

EXCITES DANS LA FLAMME METHANE -OXYGENE -AMMONIAC

Introduction

D'après Ausloos et Van Tiggelen (29), on peut considérer trois mécanismes d'excitation d'un radical dans une flamme:

1 - excitation thermique, obéissant à la loi d'équipartition de l'énergie. •

2 - chimiluminescence, c'est-à-dire excitation due à l'exothermicité d'une réaction chimique qui produit le radical dans un état excité.

3 - excitation "pseudothermique" par choc de seconde espèce entre un radical normal et une particule excitée.

La comparaison entre la température de renversement $T_{\text{renv.}}$ et la température de rotation $T_{\text{rot.}}$ permet, en principe, de décider quel type d'excitation il y a lieu d'invoquer. En effet, si $T_{\text{renv.}} < T_{\text{rot.}}$, l'excitation est non thermique et si $T_{\text{renv.}} = T_{\text{rot.}}$ il y a de fortes chances pour que l'excitation soit thermique.

Dans le premier cas, ce sont les mécanismes

2 et 3 qui nécessairement entrent en jeu, en remarquant que le processus 3 est généralement considéré comme peu probable.

Dans le second cas, le mécanisme 1 peut être regardé comme probable.

Méthode d'isointensité. Généralités

On sait que pour une molécule diatomique, l'intensité d'une raie de nombre quantique K d'une bande électronique est donnée par l'expression:

$$I_K = g i_K \nu^4 \exp \left(- \frac{E_r}{kT} \right)$$

où g est une constante pour une même branche d'une bande et pour toutes les branches d'une même bande, dans certains cas.

i_K est le facteur d'intensité, qui dépend du nombre quantique le plus élevé de la transition considérée. Il peut être calculé théoriquement.

ν est le nombre d'ondes de la raie considérée.

E_r est l'énergie de rotation du niveau supérieur.

T est la température absolue

ceci à condition que la loi de Boltzmann soit applicable.

Il est donc possible de déterminer la température T, dite température de rotation, d'une molécule diatomique à partir de mesures d'intensité des raies d'une bande. La méthode directe consisterait à tracer la droite:

$$\log I_K - \log i_K = \text{constante} - \frac{E_r}{kT} \log e$$

De la mesure de la pente, on peut tirer la valeur de T. Cette méthode exige des mesures d'intensité, d'où, si l'on emploie des plaques photographiques, la né-

cessité de calibrer la plaque et d'utiliser un secteur tournant. C'est un inconvénient qui réduit beaucoup la précision de la méthode et la rend délicate. D'autre part, si on utilise un appareil dispersif non stigmatique (spectrographe à réseau concave par exemple), il n'est pas possible d'employer le secteur tournant.

Aussi, avons-nous utilisé la méthode proposée par Dieke et Crosswhite, dite d'isointensité (30).

On détermine, à l'intérieur d'une branche, deux raies d'égale intensité (qui donneront, comme elles seront toujours de longueurs d'onde voisines, deux raies d'égale opacité sur une plaque photographique, sans qu'il soit nécessaire de calibrer la plaque).

$$I_m = I_n$$

$$\text{d'où} \quad i_m \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right) = i_n \exp\left(-\frac{E_n}{kT}\right) \quad (\nu_m^4 \neq \nu_n^4)$$

$$\text{et} \quad T = \frac{(E_m - E_n) \log e}{k(\log i_m - \log i_n)}$$

Il peut arriver, surtout si le spectrographe n'a pas une dispersion suffisante, que se produise une superposition systématique des raies de branches différentes ou d'une même branche. On doit alors résoudre une équation du type:

$$i_1 \exp\left(-\frac{E_1}{kT}\right) + i_2 \exp\left(-\frac{E_2}{kT}\right) = i_3 \exp\left(-\frac{E_3}{kT}\right) + i_4 \exp\left(-\frac{E_4}{kT}\right) + \dots$$

ce que l'on fait graphiquement.

Dispositif expérimental

1 - Spectrographe

Nous avons utilisé un spectrographe à réseau concave Sofica travaillant dans le premier ordre. Le réseau a une longueur de 74 mm, à raison de 1200 traits au millimètre, et donne une dispersion de 5 Å/mm. L'ouverture de l'instrument est environ f/19 et la fente a pour largeur 5/100 mm.

Les spectres sont enregistrés sur film Kodak, Spectroscopic Analysis n° 1.

2 - Brûleur

Le brûleur est celui qui nous avait servi à effectuer les mesures de renversement de raie. La flamme brûle dans l'air. Quant aux concentrations du mélange ternaire, elles ont pour valeur:

CH_4 30% NH_3 30% O_2 40%

le débit global étant toujours 50 l/h.

L'image de la flamme est projetée sur le réseau, la hauteur du réseau étant 36 mm et le grandissement de la lentille de projection 6,6. Nous enregistrons ainsi le spectre d'une zone de la flamme ayant pour hauteur 5,5 mm. Tous nos enregistrements ont été faits sur la base de la flamme, c'est-à-dire sur le dard et une partie de la zone intermédiaire.

Température de rotation du radical CN

1 - Choix de la bande à étudier

Pour éviter les poses trop longues, étant donné la faible luminosité de la flamme étudiée, nous avons

dû effectuer les mesures sur la bande $0,0$ ($3883,4 \text{ \AA}$) du système ${}^2\Sigma^- - {}^2\Sigma$ de CN, qui est de beaucoup la plus intense des bandes excitées dans notre flamme. Nous sommes limités à l'intervalle $3883,40 \text{ \AA} - 3871,44 \text{ \AA}$, entre la tête de la bande $(0,0)$ et celle de la bande $(1,1)$. Au-delà, les superpositions entre les différentes bandes de la séquence $\Delta v = 0$ interdisent toutes mesures. Rien ne prouve, à priori, qu'une mesure puisse se faire dans de telles conditions. Toutefois, une étude théorique des profils de bandes pour différentes températures, a montré que la mesure était possible lorsque la température d'excitation était inférieure à 3000 K (31).

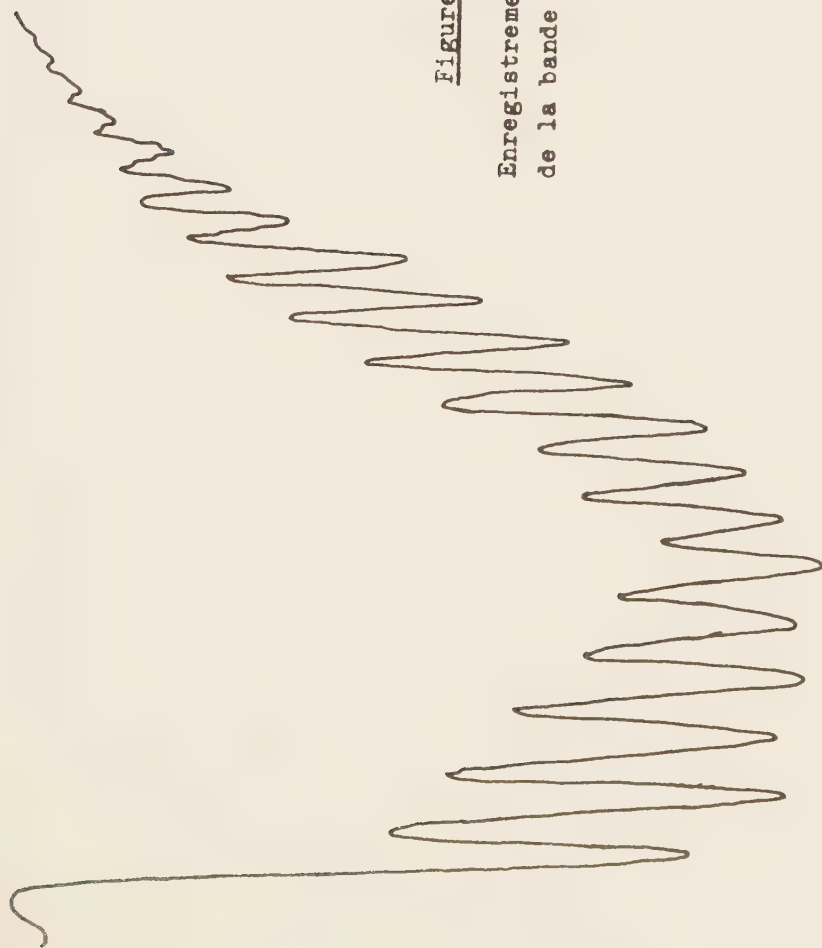
2 - Dépouillement du spectre

Il est nécessaire de poser 5 heures pour obtenir un cliché correct. Nous avons enregistré la portion du spectre qui nous intéresse au moyen d'un microphotomètre Chalonge. La figure 38 montre le résultat de l'enregistrement.

A l'aide des têtes de bandes $3883,40 \text{ \AA}$ et $3871,44 \text{ \AA}$, nous avons pu mesurer la dispersion du cliché et calculer la longueur d'onde de chacun des pics de l'enregistrement. Une table de conversion longueur d'onde-nombre d'onde (32), nous a permis ensuite de calculer les nombres d'onde correspondant. L'analyse détaillée de la structure fine de rotation du système ${}^2\Sigma^- - {}^2\Sigma$ de CN (et spécialement de la bande $0,0$) a été publiée, entre autres par Smit-Miessen et Spier (33) et, plus récemment, par Weinard (34). Les résultats de ces auteurs nous ont permis d'attribuer à chaque raie de l'enregistrement les nombres quantiques correspondants. Le tableau XVIII donne les résultats de nos calculs et les valeurs exactes des nombres d'onde ainsi que les nombres quantiques inférieurs K'' de la transition responsable de la raie d'émission observée.

Figure 28

Enregistrement microphotométrique
de la bande (CQ) de CN



R..

P..

4 3 2 1 0

61 60 59 58 57 56 55 54 53 52
1 2 3 4

Tableau XVIII

| Valeurs | | | Valeurs | | |
|-----------|----------|----|-----------|-----------|------------------|
| mesurées | mesurées | K" | exactes | K" | exactes |
| λ | μ | | λ | F_{μ} | cm^{-1} |
| 3870,00 | 10,00 | 10 | 3870,40 | | |
| 3870,72 | 11,50 | 11 | 3871,00 | | |
| 3870,96 | 13,18 | 10 | 3871,10 | | |
| 3870,96 | 14,84 | 9 | 3871,20 | | |
| 3871,12 | 16,69 | 8 | 3871,30 | | |
| 3871,36 | 18,35 | 7 | 3871,40 | | |
| 3871,48 | 20,25 | 6 | 3871,50 | 50 | |
| 3871,60 | 22,17 | 5 | 3871,60 | 50 | |
| 3871,80 | 24,50 | 4 | 3871,70 | 50 | |
| 3871,80 | 26,16 | 3 | 3871,80 | 50 | |
| 3871,92 | 27,84 | 2 | 3871,90 | 50 | |
| 3872,00 | 29,50 | 1 | 3872,00 | 50 | |
| 3872,12 | 31,60 | 0 | 3872,10 | 50 | 11800,00 |
| 3872,24 | 33,10 | 0 | 3872,20 | 50 | 11800,00 |
| 3872,36 | 34,70 | 0 | 3872,30 | 50 | 11800,00 |
| 3872,48 | 36,30 | 0 | 3872,40 | 50 | 11800,00 |
| 3872,60 | 37,90 | 0 | 3872,50 | 50 | 11800,00 |
| 3872,72 | 39,50 | 0 | 3872,60 | 50 | 11800,00 |
| 3872,84 | 41,10 | 0 | 3872,70 | 50 | 11800,00 |
| 3872,96 | 42,70 | 0 | 3872,80 | 50 | 11800,00 |
| 3873,00 | 44,30 | 0 | 3872,90 | 50 | 11800,00 |
| 3873,12 | 45,90 | 0 | 3873,00 | 50 | 11800,00 |
| 3873,24 | 47,50 | 0 | 3873,10 | 50 | 11800,00 |
| 3873,36 | 49,10 | 0 | 3873,20 | 50 | 11800,00 |
| 3873,48 | 50,70 | 0 | 3873,30 | 50 | 11800,00 |
| 3873,60 | 52,30 | 0 | 3873,40 | 50 | 11800,00 |
| 3873,72 | 53,90 | 0 | 3873,50 | 50 | 11800,00 |
| 3873,84 | 55,50 | 0 | 3873,60 | 50 | 11800,00 |
| 3873,96 | 57,10 | 0 | 3873,70 | 50 | 11800,00 |
| 3874,00 | 58,70 | 0 | 3873,80 | 50 | 11800,00 |
| 3874,12 | 60,30 | 0 | 3873,90 | 50 | 11800,00 |
| 3874,24 | 61,90 | 0 | 3874,00 | 50 | 11800,00 |
| 3874,36 | 63,50 | 0 | 3874,10 | 50 | 11800,00 |
| 3874,48 | 65,10 | 0 | 3874,20 | 50 | 11800,00 |
| 3874,60 | 66,70 | 0 | 3874,30 | 50 | 11800,00 |
| 3874,72 | 68,30 | 0 | 3874,40 | 50 | 11800,00 |
| 3874,84 | 69,90 | 0 | 3874,50 | 50 | 11800,00 |
| 3874,96 | 71,50 | 0 | 3874,60 | 50 | 11800,00 |
| 3875,00 | 73,10 | 0 | 3874,70 | 50 | 11800,00 |
| 3875,12 | 74,70 | 0 | 3874,80 | 50 | 11800,00 |
| 3875,24 | 76,30 | 0 | 3874,90 | 50 | 11800,00 |
| 3875,36 | 77,90 | 0 | 3875,00 | 50 | 11800,00 |
| 3875,48 | 79,50 | 0 | 3875,10 | 50 | 11800,00 |
| 3875,60 | 81,10 | 0 | 3875,20 | 50 | 11800,00 |
| 3875,72 | 82,70 | 0 | 3875,30 | 50 | 11800,00 |
| 3875,84 | 84,30 | 0 | 3875,40 | 50 | 11800,00 |
| 3875,96 | 85,90 | 0 | 3875,50 | 50 | 11800,00 |
| 3876,00 | 87,50 | 0 | 3875,60 | 50 | 11800,00 |
| 3876,12 | 89,10 | 0 | 3875,70 | 50 | 11800,00 |
| 3876,24 | 90,70 | 0 | 3875,80 | 50 | 11800,00 |
| 3876,36 | 92,30 | 0 | 3875,90 | 50 | 11800,00 |
| 3876,48 | 93,90 | 0 | 3876,00 | 50 | 11800,00 |
| 3876,60 | 95,50 | 0 | 3876,10 | 50 | 11800,00 |
| 3876,72 | 97,10 | 0 | 3876,20 | 50 | 11800,00 |
| 3876,84 | 98,70 | 0 | 3876,30 | 50 | 11800,00 |
| 3876,96 | 100,30 | 0 | 3876,40 | 50 | 11800,00 |
| 3877,00 | 101,90 | 0 | 3876,50 | 50 | 11800,00 |
| 3877,12 | 103,50 | 0 | 3876,60 | 50 | 11800,00 |
| 3877,24 | 105,10 | 0 | 3876,70 | 50 | 11800,00 |
| 3877,36 | 106,70 | 0 | 3876,80 | 50 | 11800,00 |
| 3877,48 | 108,30 | 0 | 3876,90 | 50 | 11800,00 |
| 3877,60 | 109,90 | 0 | 3877,00 | 50 | 11800,00 |
| 3877,72 | 111,50 | 0 | 3877,10 | 50 | 11800,00 |
| 3877,84 | 113,10 | 0 | 3877,20 | 50 | 11800,00 |
| 3877,96 | 114,70 | 0 | 3877,30 | 50 | 11800,00 |
| 3878,00 | 116,30 | 0 | 3877,40 | 50 | 11800,00 |
| 3878,12 | 117,90 | 0 | 3877,50 | 50 | 11800,00 |
| 3878,24 | 119,50 | 0 | 3877,60 | 50 | 11800,00 |
| 3878,36 | 121,10 | 0 | 3877,70 | 50 | 11800,00 |
| 3878,48 | 122,70 | 0 | 3877,80 | 50 | 11800,00 |
| 3878,60 | 124,30 | 0 | 3877,90 | 50 | 11800,00 |
| 3878,72 | 125,90 | 0 | 3878,00 | 50 | 11800,00 |
| 3878,84 | 127,50 | 0 | 3878,10 | 50 | 11800,00 |
| 3878,96 | 129,10 | 0 | 3878,20 | 50 | 11800,00 |
| 3879,00 | 130,70 | 0 | 3878,30 | 50 | 11800,00 |
| 3879,12 | 132,30 | 0 | 3878,40 | 50 | 11800,00 |
| 3879,24 | 133,90 | 0 | 3878,50 | 50 | 11800,00 |
| 3879,36 | 135,50 | 0 | 3878,60 | 50 | 11800,00 |
| 3879,48 | 137,10 | 0 | 3878,70 | 50 | 11800,00 |
| 3879,60 | 138,70 | 0 | 3878,80 | 50 | 11800,00 |
| 3879,72 | 140,30 | 0 | 3878,90 | 50 | 11800,00 |
| 3879,84 | 141,90 | 0 | 3879,00 | 50 | 11800,00 |
| 3879,96 | 143,50 | 0 | 3879,10 | 50 | 11800,00 |
| 3880,00 | 145,10 | 0 | 3879,20 | 50 | 11800,00 |
| 3880,12 | 146,70 | 0 | 3879,30 | 50 | 11800,00 |
| 3880,24 | 148,30 | 0 | 3879,40 | 50 | 11800,00 |
| 3880,36 | 149,90 | 0 | 3879,50 | 50 | 11800,00 |
| 3880,48 | 151,50 | 0 | 3879,60 | 50 | 11800,00 |
| 3880,60 | 153,10 | 0 | 3879,70 | 50 | 11800,00 |
| 3880,72 | 154,70 | 0 | 3879,80 | 50 | 11800,00 |
| 3880,84 | 156,30 | 0 | 3879,90 | 50 | 11800,00 |
| 3880,96 | 157,90 | 0 | 3880,00 | 50 | 11800,00 |
| 3881,00 | 159,50 | 0 | 3880,10 | 50 | 11800,00 |
| 3881,12 | 161,10 | 0 | 3880,20 | 50 | 11800,00 |
| 3881,24 | 162,70 | 0 | 3880,30 | 50 | 11800,00 |
| 3881,36 | 164,30 | 0 | 3880,40 | 50 | 11800,00 |
| 3881,48 | 165,90 | 0 | 3880,50 | 50 | 11800,00 |
| 3881,60 | 167,50 | 0 | 3880,60 | 50 | 11800,00 |
| 3881,72 | 169,10 | 0 | 3880,70 | 50 | 11800,00 |
| 3881,84 | 170,70 | 0 | 3880,80 | 50 | 11800,00 |
| 3881,96 | 172,30 | 0 | 3880,90 | 50 | 11800,00 |
| 3882,00 | 173,90 | 0 | 3881,00 | 50 | 11800,00 |
| 3882,12 | 175,50 | 0 | 3881,10 | 50 | 11800,00 |
| 3882,24 | 177,10 | 0 | 3881,20 | 50 | 11800,00 |
| 3882,36 | 178,70 | 0 | 3881,30 | 50 | 11800,00 |
| 3882,48 | 180,30 | 0 | 3881,40 | 50 | 11800,00 |
| 3882,60 | 181,90 | 0 | 3881,50 | 50 | 11800,00 |
| 3882,72 | 183,50 | 0 | 3881,60 | 50 | 11800,00 |
| 3882,84 | 185,10 | 0 | 3881,70 | 50 | 11800,00 |
| 3882,96 | 186,70 | 0 | 3881,80 | 50 | 11800,00 |
| 3883,00 | 188,30 | 0 | 3881,90 | 50 | 11800,00 |
| 3883,12 | 189,90 | 0 | 3882,00 | 50 | 11800,00 |
| 3883,24 | 191,50 | 0 | 3882,10 | 50 | 11800,00 |
| 3883,36 | 193,10 | 0 | 3882,20 | 50 | 11800,00 |
| 3883,48 | 194,70 | 0 | 3882,30 | 50 | 11800,00 |
| 3883,60 | 196,30 | 0 | 3882,40 | 50 | 11800,00 |
| 3883,72 | 197,90 | 0 | 3882,50 | 50 | 11800,00 |
| 3883,84 | 199,50 | 0 | 3882,60 | 50 | 11800,00 |
| 3883,96 | 201,10 | 0 | 3882,70 | 50 | 11800,00 |
| 3884,00 | 202,70 | 0 | 3882,80 | 50 | 11800,00 |
| 3884,12 | 204,30 | 0 | 3882,90 | 50 | 11800,00 |
| 3884,24 | 205,90 | 0 | 3883,00 | 50 | 11800,00 |
| 3884,36 | 207,50 | 0 | 3883,10 | 50 | 11800,00 |
| 3884,48 | 209,10 | 0 | 3883,20 | 50 | 11800,00 |
| 3884,60 | 210,70 | 0 | 3883,30 | 50 | 11800,00 |
| 3884,72 | 212,30 | 0 | 3883,40 | 50 | 11800,00 |
| 3884,84 | 213,90 | 0 | 3883,50 | 50 | 11800,00 |
| 3884,96 | 215,50 | 0 | 3883,60 | 50 | 11800,00 |
| 3885,00 | 217,10 | 0 | 3883,70 | 50 | 11800,00 |
| 3885,12 | 218,70 | 0 | 3883,80 | 50 | 11800,00 |
| 3885,24 | 220,30 | 0 | 3883,90 | 50 | 11800,00 |
| 3885,36 | 221,90 | 0 | 3884,00 | 50 | 11800,00 |
| 3885,48 | 223,50 | 0 | 3884,10 | 50 | 11800,00 |
| 3885,60 | 225,10 | 0 | 3884,20 | 50 | 11800,00 |
| 3885,72 | 226,70 | 0 | 3884,30 | 50 | 11800,00 |
| 3885,84 | 228,30 | 0 | 3884,40 | 50 | 11800,00 |
| 3885,96 | 229,90 | 0 | 3884,50 | 50 | 11800,00 |
| 3886,00 | 231,50 | 0 | 3884,60 | 50 | 11800,00 |
| 3886,12 | 233,10 | 0 | 3884,70 | 50 | 11800,00 |
| 3886,24 | 234,70 | 0 | 3884,80 | 50 | 11800,00 |
| 3886,36 | 236,30 | 0 | 3884,90 | 50 | 11800,00 |
| 3886,48 | 237,90 | 0 | 3885,00 | 50 | 11800,00 |
| 3886,60 | 239,50 | 0 | 3885,10 | 50 | 11800,00 |
| 3886,72 | 241,10 | 0 | 3885,20 | 50 | 11800,00 |
| 3886,84 | 242,70 | 0 | 3885,30 | 50 | 11800,00 |
| 3886,96 | 244,30 | 0 | 3885,40 | 50 | 11800,00 |
| 3887,00 | 245,90 | 0 | 3885,50 | 50 | 11800,00 |
| 3887,12 | 247,50 | 0 | 3885,60 | 50 | 11800,00 |
| 3887,24 | 249,10 | 0 | 3885,70 | 50 | 11800,00 |
| 3887,36 | 250,70 | 0 | 3885,80 | 50 | 11800,00 |
| 3887,48 | 252,30 | 0 | 3885,90 | 50 | 11800,00 |
| 3887,60 | 253,90 | 0 | 3886,00 | 50 | 11800,00 |
| 3887,72 | 255,50 | 0 | 3886,10 | 50 | 11800,00 |
| 3887,84 | 257,10 | 0 | 3886,20 | 50 | 11800,00 |
| 3887,96 | 258,70 | 0 | 3886,30 | 50 | 11800,00 |
| 3888,00 | 260,30 | 0 | 3886,40 | 50 | 11800,00 |
| 3888,12 | 261,90 | 0 | 3886,50 | 50 | 11800,00 |
| 3888,24 | 263,50 | 0 | 3886,60 | 50 | 11800,00 |
| 3888,36 | 265,10 | 0 | 3886,70 | 50 | 11800,00 |
| 3888,48 | 266,70 | 0 | 3886,80 | 50 | 11800,00 |
| 3888,60 | 268,30 | 0 | 3886,90 | 50 | 11800,00 |
| 3888,72 | 269,90 | 0 | 3887,00 | 50 | 11800,00 |
| 3888,84 | 271,50 | 0 | 3887,10 | 50 | 11800,00 |
| 3888,96 | 273,10 | 0 | 3887,20 | 50 | 11800,00 |
| 3889,00 | 274,70 | 0 | 3887,30 | 50 | 11800,00 |
| 3889,12 | 276,30 | 0 | 3887,40 | 50 | 11800,00 |
| 3889,24 | 277,90 | 0 | 3887,50 | 50 | 11800,00 |
| 3889,36 | 279,50 | 0 | 3887,60 | 50 | 11800,00 |
| 3889,48 | 281,10 | 0 | 3887,70 | 50 | 11800,00 |
| 3889,60 | 282,70 | 0 | 3887,80 | 50 | 11800,00 |
| 3889,72 | 284,30 | 0 | 3887,90 | 50 | 11800,00 |
| 3889,84 | 285,90 | 0 | 3888,00 | 50 | 11800,00 |
| 3889,96 | 287,50 | 0 | 3888,10 | 50 | 11800,00 |
| 3890,00 | 289,10 | 0 | 3888,20 | 50 | 11800,00 |
| 3890,12 | 290,70 | 0 | 3888,30 | 50 | 11800,00 |
| 3890,24 | 292,30 | 0 | 3888,40 | 50 | 11800,00 |
| 3890,36 | 293,90 | 0 | 3888,50 | 50 | 11800,00 |
| 3890,48 | 295,50 | 0 | 3888,60 | 50 | 11800,00 |
| 3890,60 | 297,10 | 0 | 3888,70 | 50 | 11800,00 |
| 3890,72 | 298,70 | 0 | 3888,80 | 50 | 11800,00 |
| 3890,84 | 300,30 | 0 | 3888,90 | 50 | 11800,00 |
| 3890,96 | 301,90 | 0 | 3889,00 | 50 | 11800,00 |
| 3891,00 | 303,50 | 0 | 3889,10 | 50 | 11800,00 |
| 3891,12 | 305,10 | 0 | 3889,20 | | |

la branche R_{00} .

3 - Calcul des énergies de rotation

Le système $^2\Sigma - ^2\Sigma$ de CN est théoriquement un système de doublet. Comme nous ne les séparons pas sur nos clichés, nous le traiterons comme un état de simplet et prendrons comme valeur de l'énergie de rotation:

$$E = h c B_v K (K + 1)$$

Nous avons vu que c'est l'énergie de rotation du niveau supérieur que l'on doit faire intervenir pour le calcul de T. Les raies de rotation étant repérées par le nombre quantique K'' du niveau inférieur, nous aurons:

$$\text{Pour une branche R: } K_R = K'_R = K''_R + 1$$

$$\text{Pour une branche P: } K_P = K'_P = K''_P - 1$$

$$\text{D'où} \quad E_R = h c B_v (K''_R + 1) (K''_R + 2)$$

$$\text{et} \quad E_P = h c B_v (K''_P - 1) K''_P$$

D'autre part, pour l'état $B^2\Sigma^+$ et le nombre quantique de vibration $v' = 0$:

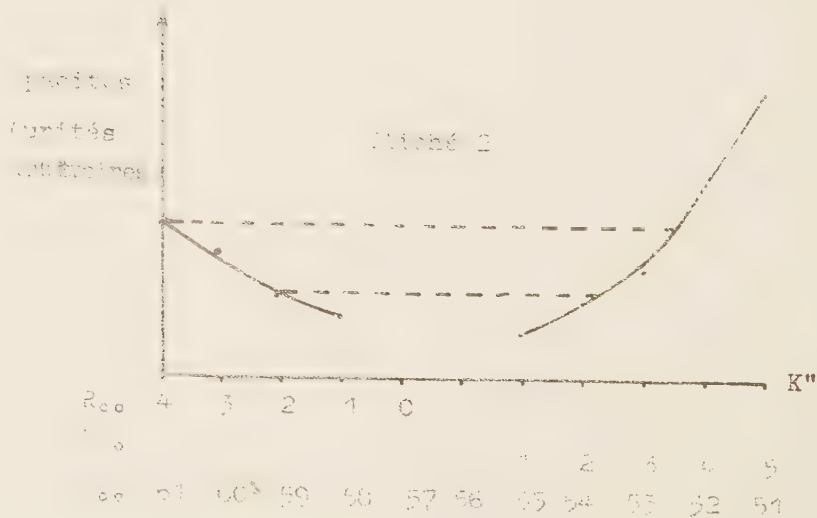
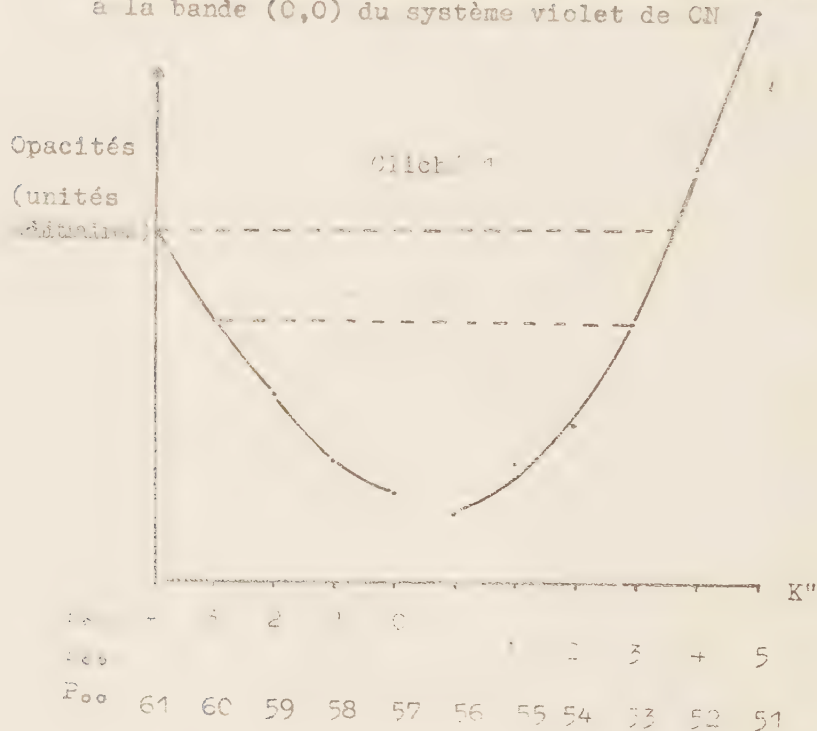
$$B_v = 1,9701 - \frac{1}{2} 2,215 \cdot 10^{-2} \quad (34)$$

$$B_v = 1,959$$

4 - Facteurs d'intensité

La transition $^2\Sigma - ^2\Sigma$ est nécessairement dans le cas b) de Hund ($\Lambda = 0$) (35). Les facteurs d'intensité ont les valeurs suivantes (36):

Figure 10 Application de la méthode d'intensité
à la bande (0,0) du système violet de CN



$$i_{R_1} = i_{P_1} = \frac{2(K+1)K}{2K+1}$$

$$i_{R_2} = i_{P_2} = \frac{2(K-1)K}{2K-1}$$

Les composantes 1 et 2 étant confondues sur nos clichés, nous prendrons:

$$i_P = i_{P_1} + i_{P_2} = 2K \frac{4K^2 - 2}{4K^2 - 1} \neq 2K$$

$$i_R = i_{R_1} + i_{R_2} \neq 2K$$

On doit prendre pour K le plus grand des deux nombres quantiques K' et K" de la transition considérée, soit:

$$\text{Pour une branche P: } K''_P$$

$$\text{Pour une branche R: } K'_R = K''_R + 1$$

$$\text{D'où: } i_P = 2 K''_P$$

$$\text{et } i_R = 2 (K''_R + 1)$$

5 - Calcul de la température de rotation

A partir de l'enregistrement microphotométrique, on trace la courbe donnant l'opacité des raies en fonction des nombres quantiques K" (courbes de la figure 39). Le minimum a lieu pour l'origine de la bande P₀₀. L'isointensité se traduit par l'égalité:

$$I_{P_{K''_1}} + I_{R_{K''_2}} = I_{P_{K''_3}} + I_{P_{K''_4}}$$

K''_1, K''_2, K''_3 et K''_4 étant les nombres quantiques attachés aux deux pics de même intensité, ce qui s'écrit:

$$2K''_1 \exp\left[-\frac{hcB_v}{kT}(K''_1-1)K''_1\right] + 2(K''_2+1) \exp\left[-\frac{hcB_v}{kT}(K''_2+1)(K''_2+2)\right] =$$

$$2K''_3 \exp\left[-\frac{hcB_v}{kT}(K''_3-1)K''_3\right] + 2K''_4 \exp\left[-\frac{hcB_v}{kT}(K''_4-1)K''_4\right]$$

Sur les courbes de la figure 39, relatives à 2 clichés du même mélange, on voit que l'égalité d'intensité se produit pour les valeurs:

| | | | | | |
|----------------|---|--------------|----|----------------|---------------|
| (1) | (| $K''_1 = 61$ | et | $K''_3 = 52,4$ | T
2340°K |
| | | $K''_2 = 4$ | | $K''_4 = 3,6$ | |
| Premier cliché | | | | | |
| (2) | (| $K''_1 = 60$ | et | $K''_3 = 53$ | 2180°K |
| | | $K''_2 = 3$ | | $K''_4 = 3$ | |
| (1) | (| $K''_1 = 61$ | et | $K''_3 = 52,4$ | 2340°K |
| | | $K''_2 = 4$ | | $K''_4 = 3,6$ | |
| 2ème cliché | | | | | |
| (2) | (| $K''_1 = 59$ | et | $K''_3 = 53,8$ | 2300°K |
| | | $K''_2 = 2$ | | $K''_4 = 2,2$ | |

d'où $T = 2280 \pm 70^\circ K$

Température de rotation du radical NH

Les bandes que nous observons appartiennent au système ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$. Il y a deux arêtes bien marquées constituées par les branches Q des bandes (0,0) et (1,1), respectivement à 3360 et 3370 Å. Ce système a été étudié par G. W. Funke (37) qui a montré que l'état ${}^3\Pi$ appartenait au cas b) de Hund.

1 - Dépouillement du spectre

La structure fine est compliquée, du fait de la superposition de deux bandes: (0, 0) et (1,1). Ce sont surtout les raies appartenant aux branches P et R qui seraient susceptibles de permettre les mesures de température. De nombreuses superpositions entre les branches P de (0,0) et celles de (1,1) d'une part, les branches R de (0,0) et celles de (1,1) d'autre part, font qu'en principe, seule la branche R_2 devrait être utilisable, et encore, en supprimant certaines raies. Mais les raies de (1,1) sont très faibles sur nos clichés, lorsqu'elles apparaissent séparées; on peut donc négliger leur influence et utiliser, malgré tout, les trois branches R. Les branches P, par contre, semblent ne pas convenir. En effet, on ne les observe bien qu'à partir de $K'' = 5$ et l'on se trouve très près du maximum d'intensité, ce qui rend les mesures imprécises. D'autre part, les raies P_2 et P_3 sont trop peu séparées, dès que K'' est un peu grand, pour qu'on puisse négliger leur influence mutuelle.

2 - Energie de rotation

Les expressions donnant l'énergie d'un niveau de rotation du terme ${}^3\Pi$ ont été calculées par Budó (38), mais elles sont difficiles à utiliser du fait de leur complexité. A condition de rester à l'intérieur d'une même branche, on peut se contenter de la formule

valable pour un système de simplet:

$$E = hcB_v J (J + 1)$$

$$\text{Branche } R_1 : J = K'' + 2$$

$$R_2 : J = K'' + 1$$

$$R_3 : J = K''$$

D'autre part, Funke donne pour valeur de B_v de l'état $^3\Pi(0,0)$:

$$B_v = 16,29$$

3 - Facteur d'intensité

Les facteurs d'intensité pour une transition $^3\Pi - ^3\Sigma$ ont été calculés par P. Nolan et F. A. Jenkins (39) pour les cas a) et b) de Hund:

Toujours en fonction de K'' on aura:

$$\text{Branche } R_1 : J = K'' + 2 \quad i = \frac{J(2J + 1)}{2J - 1}$$

$$\text{Branche } R_2 : J = K'' + 1 \quad i = \frac{(2J - 1)(J + 1)}{J^2}$$

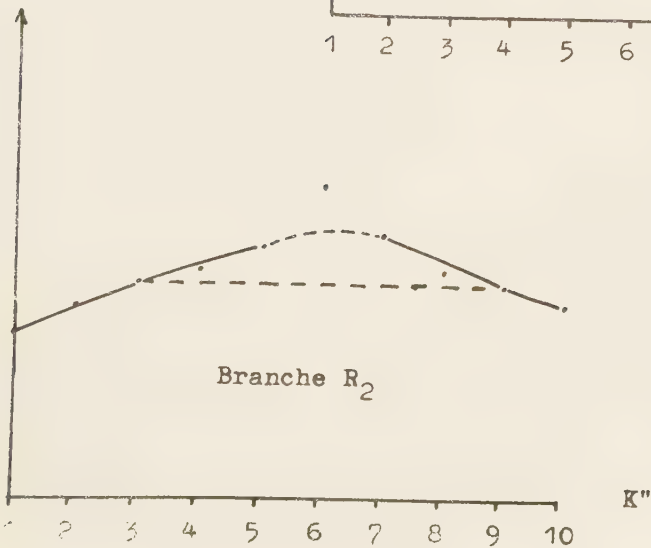
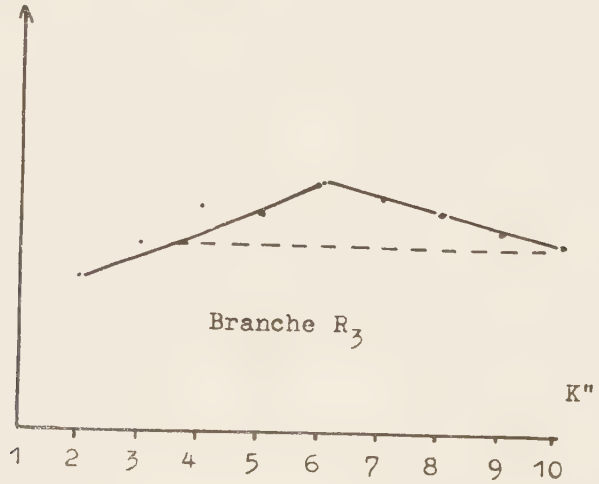
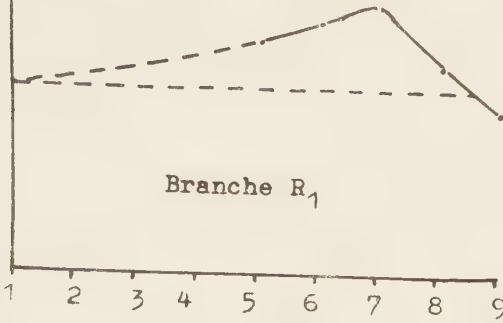
$$\text{Branche } R_3 : J = K'' \quad i = \frac{(2J - 1)(J + 2)}{2J + 1}$$

4 - Températures

A partir des enregistrements microphotométriques, nous avons tracé, pour les branches R_1 , R_2 et R_3 , les courbes de la figure 40, donnant l'opacité en fonction de K'' . Si K''_1 et K''_2 sont les nombres quantiques correspondant aux raies d'égale intensité, la température est donnée par les formules suivantes:

Opacités
(unités arbitraires)

Figure 40 Application
de la méthode d'isointensité
à la bande (0,0) du système
 ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH



Branche R_1

$$T = 10,18 \frac{(K''_1 + 2)(K''_1 + 3) - (K''_2 + 2)(K''_2 + 3)}{\log \frac{(K''_1 + 2)(2K''_1 + 5)}{2K''_1 + 3} - \log \frac{(K''_2 + 2)(2K''_2 + 5)}{2K''_2 + 3}}$$

Branche R_2

$$T = 10,18 \frac{(K''_1 + 1)(K''_1 + 2) - (K''_2 + 1)(K''_2 + 2)}{\log \frac{K''_1(K''_1 + 2)^2}{(K''_1 + 1)^2} - \log \frac{K''_2(K''_2 + 2)^2}{(K''_2 + 1)^2}}$$

Branche R_3

$$T = 10,18 \frac{K''_1(K''_1 + 1) - K''_2(K''_2 + 1)}{\log \frac{(2K''_1 - 1)(K''_1 + 2)}{2K''_1 + 1} - \log \frac{(2K''_2 - 1)(K''_2 + 2)}{2K''_2 + 1}}$$

L'application de ces formules donne les résultats suivants:

$$R_1 : K''_1 = 1 \quad K''_2 = 8,6 \quad T = 2500^\circ K$$

$$R_2 : K''_1 = 3 \quad K''_2 = 9 \quad T = 2480^\circ K$$

$$R_3 : K''_1 = 5,5 \quad K''_2 = 10 \quad T = 2280^\circ K$$

$$\text{soit: } T = 2420 \pm 90^\circ K$$

Température de rotation de OH

Nous observons des bandes appartenant au système $2\Sigma - 2\Pi$. G. H. Dieke et H. M. Crosswhite ont étudié en détail les possibilités de mesure de température de rotation pour la bande (0,0) (30). Ils proposent la branche R_2 qui possède suffisamment de raies libres de superpositions entre $K = 1$ et $K = 20$.

Des courbes et des tableaux de chiffres sont donnés, qui permettent à partir d'un enregistrement microphotométrique, d'obtenir la température de rotation.

Nous avons utilisé ces résultats et nous avons calculé ensuite la température à partir de la bande (1,0) $2811,32 \text{ \AA}$.

1 - Mesure de la température dans la bande (0,0)

Le dépouillement du cliché a été fait très simplement, en comparant nos enregistrements microphotométriques à ceux publiés par A. M. Bass et H. P. Broida(40).

En appliquant les calculs de Dieke et Crosswhite, on obtient une température:

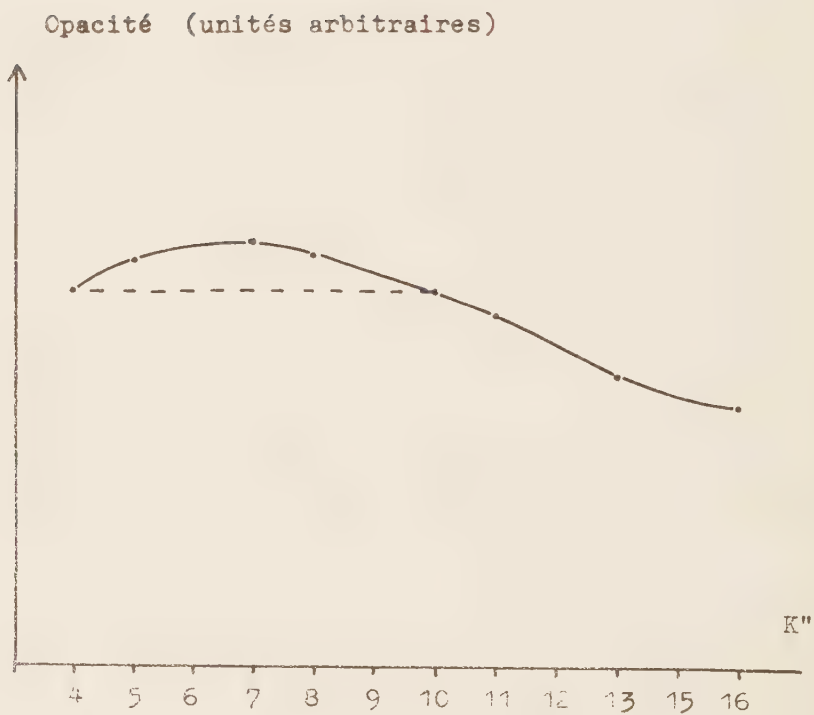
$$T = 2400^\circ\text{K}$$

2 - Mesure de la température dans la bande (1,0)

L'analyse du cliché montre que c'est la branche Q_1 qui présente le moins de superpositions. En effet, entre $K = 4$ et $K = 15$, il y a 8 raies utilisables. L'enregistrement microphotométrique permet de construire la courbe de la figure 42 où l'on a porté l'opacité en fonction du nombre quantique K'' .

- Energie de rotation

La constante de rotation de l'état 2Σ ,

Figure 41

Application de la méthode d'isointensité à la bande
 (1,0) du système ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ de OH (branche Q_1)

pour $v = 1$ et $v = 2$

$$B = 10,129$$

On utilisera, ici encore, la formule simplifiée comme expression de l'énergie du niveau supérieur:

$$h c B J' (J' + 1)$$

en prenant: $J' = K'' + \frac{1}{2}$

- Facteur d'intensité

Le système $2\Sigma - 2\Pi$ de CH est intermédiaire entre les cas a) et b). Les facteurs d'intensité correspondants ont été calculés par Earls (41). Cet auteur admet pour la branche Q_1 :

$$i = \frac{2J + 1}{2J + 2} \left\{ \frac{(2J + 1)^2 - 2 + U (2J + 1)^2 - 8J + 2(a-4)}{J} \right\}$$

avec $\frac{1}{U} = \sqrt{(2J + 1)^2 + a(a - 4)}$ a = constante de couplage de l'état 2Π

Dieke et Crosswhite ont calculé la valeur des facteurs d'intensité en fonction de J, pour les différentes bandes, et pour $a = -7,55$, c'est-à-dire pour l'état $v = 0$ de 2Π .

Ce sont ces valeurs que nous utiliserons.

- Calcul de la température

La courbe de la figure 41 montre que l'iso-intensité a lieu pour:

$$K''_1 = 4 \quad \text{et} \quad K''_2 = 10$$

$$\text{soit } J'_1 = K''_1 + \frac{1}{2} \quad J'_2 = K''_2 + \frac{1}{2}$$

$$\text{d'où: } T = \frac{hcB_v}{k} \log e \cdot \frac{J'_1(J'_1 + 1) - J'_2(J'_2 + 1)}{\log i_1 - \log i_2}$$

c'est-à-dire:

$$T = 0,625 \times 16,129 \frac{4,5 \times 5,5 - 10,5 \times 11,5}{1,53 - 1,93}$$

$$T = 4200^\circ\text{K}$$

En associant à cette valeur, celle fournie par la bande 0,0, on obtient:

$$T = 4300 \pm 100^\circ\text{K}$$

Conclusions

On peut rassembler ces résultats et les comparer à la valeur trouvée par la méthode de renversement de zone.

| Température de rotation ($^\circ\text{K}$) | Température moyenne de renversement dans la zone considérée ($^\circ\text{K}$) |
|--|--|
| CA : 4100 $\pm$ 100 | |
| II : 4200 $\pm$ 100 | |
| III : 4300 $\pm$ 100 | |

Il ne nous est pas possible d'étudier la température de rotation pour le radical CH, car la structure fine de son spectre donne lieu, avec le spectrographe dont nous disposons, à des superpositions qui rendent impraticable la méthode d'isointensité.

Les résultats obtenus montrent que la température de rotation est sensiblement la même pour les trois radicaux CN, NH et CH. Elle est cependant un peu supérieure à celle que donne la méthode de renversement de la raie du sodium. Ainsi, l'équilibre thermique n'est pas exactement réalisé puisque les températures de renversement et d'excitation électronique ne sont pas identiques. Cependant, l'écart est faible, ce qui signifie que la répartition des niveaux de rotation n'est pas très différente de celle que donnerait la loi de Boltzmann à la température vraie du gaz. D'ailleurs, cette dernière est probablement plus proche de la température de renversement que de la température de rotation.

Enfin, quoique faible, la différence des deux températures que nous constatons paraît indiquer que l'excitation des trois radicaux mentionnés plus haut n'a pas une origine purement thermique. Si l'on calcule le temps moyen qui sépare deux chocs, à la température de 2150°K, on trouve qu'il est de $3 \cdot 10^{-10}$ seconde pour le radical CN par exemple (en prenant pour masse moléculaire du gaz, la masse réduite calculée à partir des résultats de l'analyse par spectroscopie infra-rouge). On admet habituellement pour les molécules excitées, une durée de vie de 10^{-8} à 10^{-7} seconde. Par conséquent, un radical tel que CN subirait de 30 à 300 chocs avant d'émettre un photon. Si ce radical est excité au cours d'une réaction élémentaire, ce nombre de chocs paraît suffisant pour que la répartition des différents niveaux de rotation se rapprochent de celle que donne l'équilibre thermique à la température de 2150°K, sans toutefois

l'atteindre, ce qui expliquerait la faible différence entre la température de rotation et la température de renversement de raie considérée comme proche de la température vraie de la flamme.

Ainsi, il semble bien que l'on doive admettre une excitation chimique des radicaux libres de la flamme dans la région du dard, comme on l'a déjà indiqué au chapitre IV.

- - - - -

C H A P I T R E V I I

CALCUL DE LA TEMPERATURE DE LA FLAMME

METHANE-AMMONIAC-OXYGENE

Introduction

Le mélange méthane-ammoniac-oxygène que nous utilisons comporte toujours un défaut d'oxygène. Le mélange que nous avons choisi comme base, a la composition suivante

| | | |
|---------------|-----|--------|
| CH_4 | 30% | 15 l/h |
| NH_3 | 30% | 15 l/h |
| O_2 | 40% | 20 l/h |

alors qu'il faudrait un débit d'oxygène de 41,25 l/h pour brûler entièrement le carbone et l'hydrogène en CO_2 et H_2O .

On voit que lorsque la flamme brûle dans l'air, la combustion des produits avec l'air atmosphérique intervient beaucoup et que le calcul de la température dans ces conditions doit en tenir compte.

Lorsque la flamme brûle en l'absence d'air, nous savons qu'il y a formation d'acide cyanhydrique. On doit également en tenir compte dans le calcul.

La température de la flamme a été déterminée théoriquement dans les cas suivants:

a) sans tenir compte de la formation de HCN, c'est-à-dire en considérant seulement l'équilibre des corps suivants: CO , CO_2 , CH_2 , N_2 , H_2 , O_2 et de leurs produits de dissociation.

b) en faisant intervenir la quantité d'acide cyanhydrique fournie par les dosages et en considérant l'équilibre des mêmes constituants que précédemment.

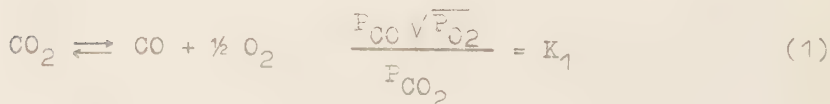
c) en tenant compte de la formation de HCN dans les réactions d'équilibre, c'est-à-dire en adjoignant l'équation $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCN} + 3 \text{H}_2$.

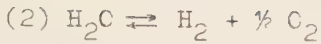
d) enfin, en ajoutant à l'oxygène du prémélange la quantité d'air juste suffisante pour atteindre la stoechiométrie, ce qui correspondrait à la flamme brûlant dans l'air avec une diffusion parfaite.

Nous discuterons ensuite les résultats, compte tenu des mesures de température électronique (renversement de raie) et de température de rotation.

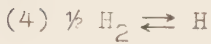
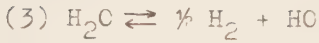
- Calcul dans le cas a)

On admet qu'il n'y a que CO_2 , CO , OH_2 , N_2 , H_2 et O_2 et leurs produits de dissociation présents dans la flamme, à la sortie du front de flamme et que la combustion est complète. Il s'agit de calculer les pressions partielles des différents corps envisagés, compte tenu de leur constante d'équilibre, et ceci à différentes températures. On fait chaque fois le bilan thermique. La température exacte est celle qui correspond à un bilan nul. Nous avons utilisé pour conduire le calcul la méthode de résolution proposée par Bamköhler et Edse et exposée en détail par Gaydon et Wolfhard (42). On considère alors les équilibres suivants:

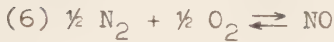




$$\frac{P_{\text{H}_2} \sqrt{P_{\text{O}_2}}}{P_{\text{OH}_2}} = K_2 ; \quad \frac{P_{\text{O}}}{\sqrt{P_{\text{O}_2}}} = K_5$$



$$\frac{\sqrt{P_{\text{H}_2}} P_{\text{OH}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} = K_3 ; \quad \frac{P_{\text{NC}}}{\sqrt{P_{\text{N}_2}} \sqrt{P_{\text{C}_2}}} = K_6$$



$$\frac{P_{\text{H}}}{\sqrt{P_{\text{H}_2}}} = K_4$$

On peut négliger la dissociation de l'azote qui est extrêmement faible aux températures qui nous intéressent. On obtient ainsi six relations auxquelles s'ajoutent: l'équation exprimant que la somme des pressions partielles est égale à l'unité et celles qui fournissent les nombres d'atomes des différents éléments.

$$\sum P_i = 1 \quad n_{\text{C}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2}$$

$$n_{\text{H}} = 2P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}} + P_{\text{OH}}$$

$$n_{\text{O}} = 2P_{\text{CO}_2} + P_{\text{CO}} + P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{O}_2} + P_{\text{OH}} + P_{\text{O}} + P_{\text{NO}}$$

$$n_{\text{N}} = 2P_{\text{N}_2} + P_{\text{NO}}$$

Les rapports $\frac{n_{\text{C}}}{n_{\text{H}}}$, $\frac{n_{\text{O}}}{n_{\text{H}}}$, $\frac{n_{\text{N}}}{n_{\text{H}}}$ sont définis par

la composition du mélange initial: 40% d'oxygène, 30% d'ammoniac et 30% de méthane.

Nous n'exposerons pas le détail du calcul qui peut se résumer dans le tableau XX. On choisit une

valeur pour le rapport $\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}}$ et pour la pression partielle

P_{H_2O} et à partir de ces données, toutes les autres pres-

sions peuvent être calculées. On détermine enfin la somme des pressions partielles et le rapport $\frac{n_o}{n_H}$. Par une suite d'hypothèses et d'interpolations successives, on arrive finalement à obtenir les pressions partielles qui satisfont aux deux conditions:

$$\sum P_i = 1 \quad \text{et} \quad \frac{n_o}{n_H} = \left(\frac{n_o}{n_H} \right)_{\text{initial}}$$

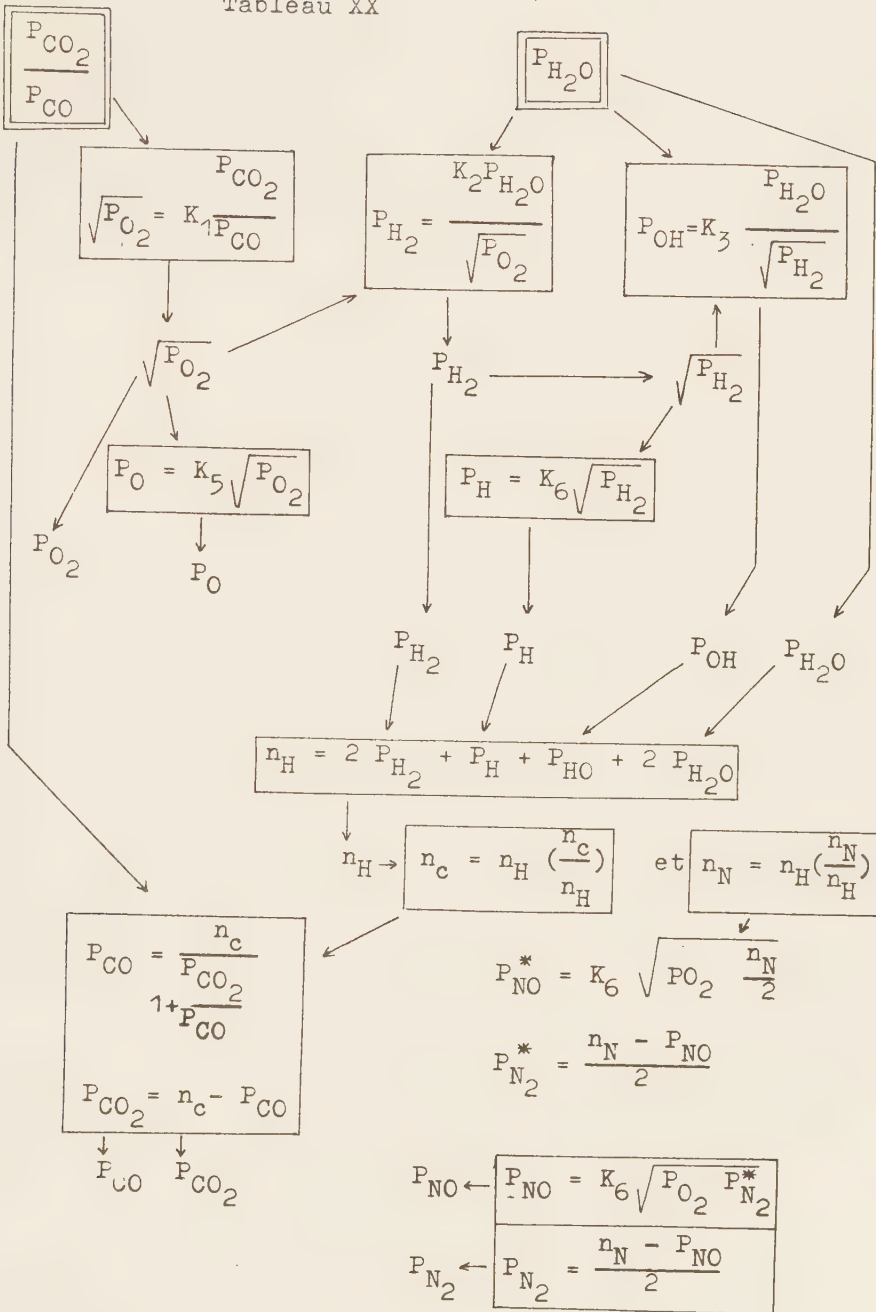
On obtient ainsi les résultats suivants:

$$T = 2390^\circ K$$

Composition du mélange de gaz dans la flamme:

| | |
|--------------------|------------------------------|
| $P_{CO_2} = 0,022$ | $P_{OH} = 0,0015$ |
| $P_{CO} = 0,178$ | $P_H = 0,010$ |
| $P_{OH_2} = 0,308$ | $P_{NO} = 4,5 \cdot 10^{-6}$ |
| $P_{H_2} = 0,386$ | $P_{O_2} = 8 \cdot 10^{-6}$ |
| $P_{N_2} = 0,100$ | $P_O = 2,5 \cdot 10^{-5}$ |

Tableau XX



P_{NO} et P_{N_2} sont calculées par approximations successives en posant dans un premier temps : $P_{N_2} = \frac{1}{2} n_N$.

- Calcul dans le cas b)

La production d'acide cyanhydrique pour le mélange 40. 30. 30 est de 2,55 mmoles/mn avec la flamme recouverte de son enveloppe de silice ou en atmosphère d'azote. Aux données utilisées pour le cas a), il convient d'ajouter:

$$\frac{P_{\text{HCN}}}{n_{\text{H}}} = 0,0327$$

Le calcul est mené de la même manière que pour le cas a), avec les modifications suivantes:

$$n_{\text{H}} = \frac{2P_{\text{H}_2\text{O}} + 2P_{\text{H}_2} + P_{\text{H}} + P_{\text{OH}}}{1 - \left(\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{H}}}\right)}$$

d'où l'on tire: $P_{\text{HCN}} = \left(\frac{n_{\text{HCN}}}{n_{\text{H}}}\right) n_{\text{H}}$

Par ailleurs n_{c} a maintenant la valeur suivante:

$$n_{\text{c}} = P_{\text{CO}} + P_{\text{CO}_2} + P_{\text{HCN}} \quad \text{d'où } P_{\text{CO}} = \frac{n_{\text{c}} - P_{\text{HCN}}}{1 + \frac{P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2}}}$$

et $P_{\text{CO}_2} = n_{\text{c}} - P_{\text{CO}} - P_{\text{HCN}}$

De même l'équation:

$$n_{\text{N}} = 2P_{\text{N}_2} + P_{\text{NO}} + P_{\text{HCN}}$$

entraîne le remplacement de n_{N} par $n_{\text{N}} - P_{\text{HCN}}$ dans le calcul de P_{NO} et de P_{N_2} .

Les résultats du calcul sont les suivants:

$$T = 2340^{\circ}\text{K}$$

Composition des gaz:

$$P_{\text{CO}_2} = 0,025 \qquad P_{\text{HCN}} = 0,048$$

$$P_{\text{CO}} = 0,136 \qquad P_{\text{OH}} = 0,001$$

$$P_{\text{OH}_2} = 0,368 \qquad P_{\text{H}} = 0,006$$

$$P_{\text{H}_2} = 0,337$$

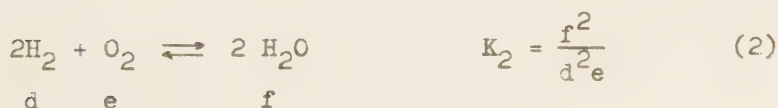
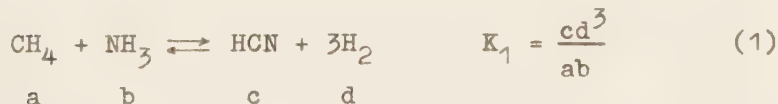
$$P_{\text{N}_2} = 0,081$$

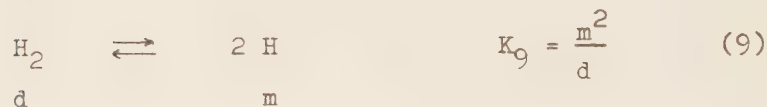
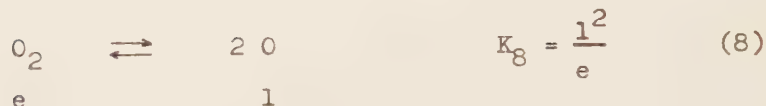
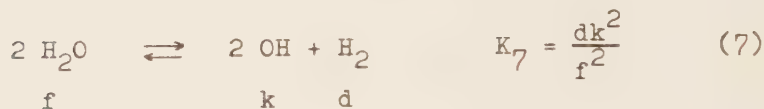
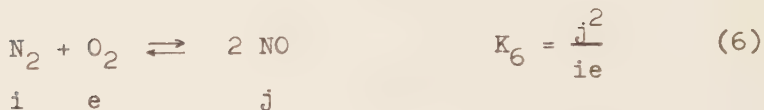
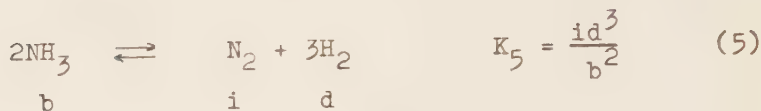
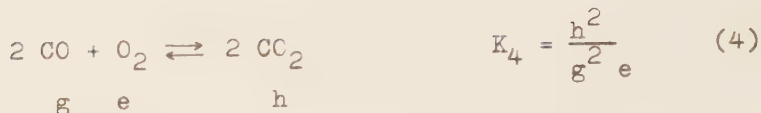
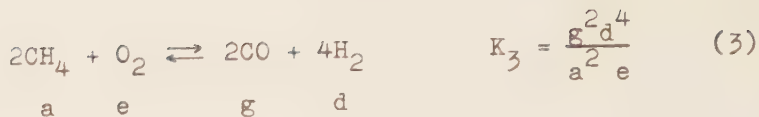
Remarque:

On pourrait tenir compte d'une dissociation de HCN (en $\text{H} + \text{CN}$ par exemple suivant le schéma $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CN}$) Le calcul donne alors pour P_{CN} une valeur de $7 \cdot 10^{-4}$ soit 1,4 % de dissociation seulement. Quant à la réaction de décomposition $\text{HCN} \rightleftharpoons \frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + \text{C}_{\text{graphite}}$, la valeur de sa constante d'équilibre est telle que P_{HCN} devrait être tout à fait négligeable.

- Calcul dans les conditions du cas c)

Considérons maintenant le système d'équations suivant, qui représente l'équilibre entre CH_4 , NH_3 , O_2 et les produits de la combustion, y compris HCN:





Soient N, M, C et H les quantités respectives d'azote, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène introduites sous forme de CH_4 , NH_3 et O_2 . La conservation de la matière s'écrit:

$$\text{KN} = b + c + 2i + j \quad (10)$$

$$\text{KM} = 2e + f + g + 2h + j + k + l \quad (11)$$

$$\text{KC} = a + c + g + h \quad (12)$$

$$\text{KH} = 4a + 3b + c + 2d + 2f + k + m \quad (13)$$

équations auxquelles s'ajoute:

$$\sum P_i = 1 \quad (14)$$

Le système comporte 14 équations à 14 inconnues. Pour sa résolution, on doit utiliser une méthode par itération.

Des équations (10) à (14), on tire les valeurs de d , f , g , i et K en fonction des autres inconnues et l'on déduit des équations (1) à (9), les valeurs des inconnues restantes, en fonction uniquement de d , f , g , i et K .

En première approximation, on suppose que toutes les pressions partielles sauf celles de H_2 , H_2O , CO et N_2 (d , f , g , i) sont nulles, (ce qui correspond à n'admettre ni dissociation, ni formation de CO_2). On calcule ainsi les valeurs de d , f , g et i , puis celles des autres inconnues. On recommence alors jusqu'à ce que deux calculs successifs fournissent des valeurs concordantes. On peut donc, par cette méthode, déterminer la composition du gaz à n'importe quelle température, connaissant les constantes d'équilibre des réactions. On fait ensuite le bilan thermique pour plusieurs températures. La température exacte est celle qui correspond à un bilan nul.

Certaines données thermodynamiques nécessaires pour calculer les constantes d'équilibre ne figurant pas dans la littérature, nous avons été amenés à les déterminer théoriquement. La méthode de calcul et les résultats obtenus sont exposés dans le chapitre suivant.

Pour la flamme $CH_4-NH_3-O_2$ en proportions respectives de 30, 30 et 40%, le calcul donne:

$$T = 2400^{\circ}K$$

Composition des gaz:

$$\begin{array}{lll}
 P_{\text{CO}_2} = 0,023 & P_{\text{OH}} = 1,5 \cdot 10^{-3} & \\
 P_{\text{CO}} = 0,176 & P_{\text{H}} = 0,010 & P_{\text{CH}_4} = 9 \cdot 10^{-12} \\
 P_{\text{OH}_2} = 0,309 & P_{\text{O}_2} = 8 \cdot 10^{-6} & P_{\text{NH}_3} = 8 \cdot 10^{-7} \\
 P_{\text{H}_2} = 0,383 & P_{\text{O}} = 3 \cdot 10^{-5} & \\
 P_{\text{N}_2} = 0,100 & P_{\text{HCN}} = 7,7 \cdot 10^{-9} &
 \end{array}$$

Remarque:

Cette méthode de calcul conduit à peu près aux mêmes résultats que celle du cas a), ce qui est normal puisque l'on obtient une quantité d'acide cyanhydrique négligeable. La différence entre les résultats des deux méthodes est due simplement à l'imprécision de la méthode par interpolations successives utilisée au second paragraphe, plus grande que celle de la méthode par itération.

- Calcul pour le cas d)

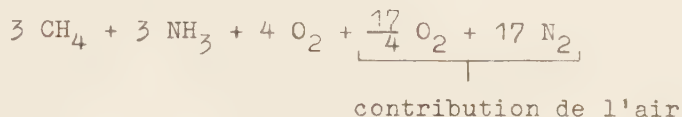
Les trois calculs précédents ont été faits pour le mélange initial:



Nous considérons maintenant le cas limite où une diffusion parfaite de l'air atmosphérique rend stoechiométrique le mélange gazeux. La combustion complète de 3 moles de CH_4 et de NH_3 nécessite $33/4 \text{ O}_2$



Le mélange initial contenant 4 O₂, l'air doit apporter $\frac{33-16}{4}$ O₂. En définitive, le mélange gazeux est le suivant:



On utilise la méthode de calcul employée pour le cas a) et l'on trouve:

$$T = 2560^\circ\text{K}$$

Composition du gaz:

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2\text{O}} &= 0,296 & P_{\text{O}_2} &= 0,016 & P_{\text{CO}} &= 0,029 \\ P_{\text{H}_2} &= 0,019 & P_{\text{O}} &= 2,8 \cdot 10^{-3} & P_{\text{CO}_2} &= 0,070 \\ & & & & \text{et } P_{\text{N}_2} &= 0,541 \\ P_{\text{H}} &= 4,7 \cdot 10^{-3} & P_{\text{OH}} &= 0,016 & P_{\text{NO}} &= 0,006 \end{aligned}$$

Introduction des résultats du dosage dans le calcul de la température

Les gaz issus de la flamme productrice d'acide cyanhydrique ont été analysés par spectroscopie d'absorption infrarouge, après avoir été desséchés sur chlorure de calcium. On a pu doser ainsi toutes les molécules actives présentes dans le mélange. Connaissant, par dosage chimique, la proportion d'acide cyanhydrique formé par rapport au carbone et à l'azote introduit sous forme de CH₄ et de NH₃, on a pu calculer la composition du gaz, y compris H₂O, H₂ et N₂:

| % | CO ₂ | CO | H ₂ O | H ₂ | N ₂ | HCN | CH ₄ | C ₂ H ₂ | C ₂ H ₄ |
|---|-----------------|------|------------------|----------------|----------------|-----|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| | 2,7 | 11,8 | 41,1 | 29,5 | 8,4 | 4,9 | 1,2 | 0,06 | 0,5 |

On voit donc qu'une certaine quantité de méthane demeure non brûlée et qu'un peu d'éthylène et d'acétylène se forme. On peut reprendre le calcul de la température en tenant compte de ce fait.

Pour le mélange étudié, on introduit par minute 11, 15 mmoles de CH_4 et le dosage chimique montre qu'il se produit 2,55 mmoles de HCN. Pour 3 CH_4 , on obtient donc 0,672 HCN, ainsi que 0,164 CH_4 non brûlé et 0,073 C_2H_4 formé. On néglige la faible quantité d'acétylène et l'on écrit que les pressions partielles de CH_4 , C_2H_4 et HCN sont proportionnelles aux nombres précédents:

$$q = P_{\text{CH}_4} = K. 0,164$$

$$r = P_{\text{C}_2\text{H}_4} = K. 0,073$$

$$s = P_{\text{HCN}} = K. 0,672$$

Les pressions partielles de CO , CO_2 , H_2 , N_2 , H_2O et de leurs produits de dissociation seront calculées à partir de leurs équations d'équilibre (équations 2, 4, 6, 7, 8 et 9, dans le cas c) et des équations de conservation de la matière:

$$\text{KN} = 2i + j + s \qquad \text{N} = 3$$

$$\text{KM} = 2e + f + g + 2h + j + k + l \qquad \text{M} = 8$$

$$\text{KC} = q + 2r + s + g + h \qquad \text{C} = 3$$

$$\text{KH} = 4q + 4r + s + 2d + 2f + k + m \qquad \text{H} = 21$$

$$\sum P_i = 1$$

On résout ce système par itération et l'on trouve:

$$T = 1440^\circ\text{C}.$$

Composition:

| CO | CO ₂ | H ₂ O | H ₂ | N ₂ | HCN |
|--------|-----------------|------------------|----------------|----------------|--------|
| 0,1183 | 0,0272 | 0,4015 | 0,2915 | 0,0838 | 0,0485 |

| CH ₄ | C ₂ H ₄ | OH | H | NO |
|-----------------|-------------------------------|----------------------|---------------------|---------------------|
| 0,0118 | 0,0053 | $2,23 \cdot 10^{-3}$ | $9,7 \cdot 10^{-3}$ | $2,7 \cdot 10^{-4}$ |

| O ₂ | O |
|---------------------|---------------------|
| $3,1 \cdot 10^{-5}$ | $5,7 \cdot 10^{-5}$ |

Discussion des résultats

a/ Flamme brûlant dans l'air

Nous avons montré que dans ces conditions l'acide cyanhydrique formé dans le dard est détruit dans la zone intermédiaire (par combustion avec l'air atmosphérique). Cette combustion apporte aux gaz brûlés des calories supplémentaires qui ne peuvent qu'augmenter la température de la flamme. Il s'y ajoute la combustion de l'hydrogène dont la concentration à la sortie du dard est très importante. La température théorique de la flamme brûlant dans l'air devrait donc être intermédiaire entre la valeur calculée dans le cas a) et dans le cas d), soit:

$$2390^{\circ}\text{K} < T_{\text{max}} < 2560^{\circ}\text{K}$$

En fait, on observe que, suivant la forme du brûleur, la température varie fortement pour le même mélange initial. Avec le brûleur à plusieurs orifices, la température mesurée est de l'ordre de 2150°K au niveau des dards et atteint 2300°K au centre de la zone intermédiaire. Par contre, si l'on utilise un brûleur de type chalumeau,

Pour l'ouverture circulaire a un diamètre de 2 mm, on atteint, au sommet du dard, une température de renversement de 2520°K , qui est très voisine de la température thermique maximale. Le plus, si ce brûleur est enfermé dans un manchon de verre parcouru par un courant d'azote et d'oxygène on observe qu'en un point donné de la flamme, la température s'élève si l'on augmente la proportion d'oxygène du courant gazeux. Ainsi, il semble bien qu'en raison du défaut d'oxygène, la température de la flamme brûlant dans l'air soit fortement influencée par la diffusion de l'oxygène dans l'air.

D'une part, les pertes thermiques sont certainement beaucoup plus importantes pour le brûleur à plusieurs orifices que pour le chalumeau, à cause de la multiplicité des dards, qui entraîne une plus grande surface de contact avec la buse. D'autre part, dans le cas du premier de ces deux brûleurs, la zone intermédiaire qui ne serait autre chose qu'une flamme de diffusion des produits combustibles émergeant du dard avec l'oxygène de l'air, a un volume d'environ 900 mm^3 . Cette même zone n'occupe plus qu'un volume d'une dizaine de mm^3 avec le second brûleur. Il semblerait donc que le même dégagement de chaleur ait lieu dans un volume environ 100 fois plus grand dans le premier cas. On peut comprendre alors que la température observée soit nettement inférieure aux températures calculées, pour le brûleur à plusieurs orifices.

b/ Flamme brûlant en absence d'air

Le calcul complet tel qu'il a été fait dans les conditions du cas c) montre que si l'équilibre thermodynamique était réalisé, il n'y aurait pas de production d'acide cyanhydrique ($P_{\text{HCN}} = 7,7 \cdot 10^{-9}$). Le calcul fait en introduisant les teneurs en HCN, CH_4 et C_2H_4 déduites du dosage infrarouge, conduit pour les autres

constituants à des pourcentages en accord avec les résultats du dosage infrarouge, comme le montre le tableau XXI.

Tableau XXI

| | CO ₂ | CO | OH ₂ | H ₂ | N ₂ | HCN | CH ₄ | C ₂ H ₄ |
|------------|-----------------|-------|-----------------|----------------|----------------|------|-----------------|-------------------------------|
| Calcul (%) | 2,72 | 11,82 | 40,15 | 29,15 | 8,38 | 4,85 | 1,18 | 0,53 |
| Dosage (%) | 2,7 | 11,8 | 41,1 | 29,5 | 8,4 | 4,9 | 1,2 | 0,5 |

La température calculée est de 2440°K alors que la méthode du renversement de raie donne $T = 2000^{\circ}\text{K}$. Les pertes par conduction sont évidemment très importantes dans la flamme productrice de HCN, du fait de la configuration du brûleur. Cela explique peut-être la différence de 440°K.

Les calculs thermodynamiques supposent que les vitesses des réactions intermédiaires soient du même ordre de grandeur ou, du moins, que les gaz demeurent dans la zone de réaction pendant un temps suffisamment long pour que toutes les réactions atteignent leur équilibre. En fait, dans la flamme, aucune de ces conditions n'est exactement vérifiée. D'une part, la réaction a lieu dans le front de la flamme dont l'épaisseur est certainement inférieure au mm, ce qui correspond à un temps de passage de l'ordre de la milliseconde. D'autre part, il n'est pas certain que toutes les réactions intermédiaires aient des vitesses comparables. En outre, l'étude spectrale de la flamme a montré que l'excitation des différents radicaux ne se produisait pas simultanément; CH est excité en premier et ce n'est que dans une zone un

peu plus élevée que l'on obtient les spectres de CN, NH et NH₂.

Si l'une des deux conditions énoncées plus haut était vérifiée, l'acide cyanhydrique serait détruit pour aboutir aux résultats donnés par le calcul. Il est probable qu'elles ne le sont pas, puisque HCN reste présent.

Les molécules CN et HCN étant des produits intermédiaires de la combustion complète du mélange méthane ammoniac, il est possible que l'équilibre chimique ne soit pas réalisé en ce qui concerne HCN. Ce serait le cas si les vitesses de combustion de CH₄ et NH₃ étaient inférieures à la vitesse de la réaction de formation de HCN ou bien si la vitesse de combustion ou de décomposition de HCN était relativement faible.

La première hypothèse serait compatible avec les résultats assez différents que nous avons obtenus • en utilisant le brûleur à plusieurs orifices et le brûleur type-chalumeau. Pour un même mélange initial on obtient quatre à huit fois moins d'acide cyanhydrique avec le second brûleur qu'avec le premier. Ainsi, la subdivision du dard a un effet favorable sur le rendement de la préparation de HCN. Ce résultat peut s'expliquer par la diminution de la vitesse de combustion au voisinage des bords qui a été observée généralement, en particulier par Lewis et von Elbe au moyen des particules traçantes (43). La combustion complète du méthane et de l'ammoniac pourrait être réduite dans le chalumeau à orifices multiples en raison de l'augmentation de l'effet des bords, et ceci au bénéfice des molécules formées dans les stades intermédiaires.

Bien que ces arguments soient en faveur de la première hypothèse, on ne peut toutefois pas rejeter la seconde puisque dans le cas du brûleur à orifices multiples, les prélèvements effectués sur la flamme gainée d'air ont montré que la combustion de HCN est progressive.

C H A P I T R E V I I I

DONNEES THERMODYNAMIQUES UTILISEES

POUR LES CALCULS DE TEMPERATURE

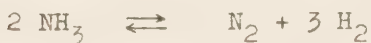
Bibliographie

1 - Constantes d'équilibre

Les constantes d'équilibre des réactions suivantes ont été publiées par Lewis et Von Elbe (44):



Pour les réactions ci-dessous:



nous avons dû les calculer à partir des données thermodynamiques publiées par Rossini (45) en ce qui concerne H_2 , O_2 , H_2O , N_2 et H , et par Mc Bride et Gordon (46) pour HCN .

Nous avons calculé nous-mêmes les données thermodynamiques relatives aux molécules CH_4 et NH_3 , ces dernières n'ayant pas été publiées, à notre connaissance, au-delà de $1500^\circ K$ pour CH_4 (45), et $2000^\circ K$ pour NH_3 (47).

Les données concernant le radical CN ont été calculées par Bouvier (31).

2 - Enthalpies

Toutes les enthalpies qui nous ont été nécessaires ont été publiées (45 et 46) sauf celle de CH_4 , que nous avons calculée.

Données thermodynamiques de CH_4

1 - Energie libre

Rappelons que la constante d'équilibre d'une réaction à la température T s'exprime par la relation:

$$- R \log_e K_p = \frac{\Delta E^\circ}{T} + \Delta \left(\frac{F^\circ - E^\circ}{T} \right)$$

où ΔE° est l'énergie de réaction à $0^\circ K$ et F° et E° représentent respectivement l'énergie libre à la température T et l'énergie moléculaire à $0^\circ K$ pour chacune des molécules intervenant dans la réaction. $\frac{F^\circ - E^\circ}{T}$ peut être

calculé à partir des données moléculaires fournies par la spectroscopie (48).

La thermodynamique statistique montre que:

$$F^{\circ} = E_0^{\circ} + RT \log N - RT \log Q$$

(N: nombre d'Avogadro)

(Q: fonction de partition de la molécule)

En séparant la contribution de la translation d'une part, de la vibration et de la rotation d'autre part, et en explicitant la première, il vient, pour une molécule de masse moléculaire M:

$$-\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} = 2,2868 (5 \log T + 3 \log M + 2 \log Q_{\text{int}}) - 7,2793$$

Si l'on admet la rigidité de la molécule, la fonction de partition interne Q_{int} peut être regardée comme le produit de deux fonctions de partition de rotation et de vibration. Posons:

$$Q_{\text{int}} = \frac{1}{\sigma} Q_v \cdot Q_r$$

où σ est le nombre de symétries de la molécule, c'est-à-dire le nombre de positions indiscernables que peut prendre la molécule par simples rotations.

$$\text{D'où: } \frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} = \left(\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{transl.}} + \left(\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{rot.}} + \left(\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{vib.}}$$

$$\text{avec: } -\left(\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{transl.}} = 2,2868(5 \log T + 3 \log M) - 7,2793$$

$$-\left(\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{rot.}} = 2,2868 \log \frac{Q_r}{\sigma}$$

$$-\left(\frac{F^{\circ} - E_0^{\circ}}{T} \right)_{\text{vib.}} = 2,2868 \log Q_v$$

a) terme de translation

La masse moléculaire du méthane étant 16,042, on arrive à l'expression:

$$-\frac{F^{\circ}-E_0^{\circ}}{T} = 2,2868 \times \log T \times 5 + 0,9893$$

Le tableau XXII donne le détail des calculs.

Tableau XXII

| T °K | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| log T | 3,0000 | 3,1761 | 3,3010 | 3,3979 |
| 2,2868×5×logT | 34,302 | 36,315 | 37,733 | 38,852 |
| $-(\frac{F^{\circ}-E_0^{\circ}}{T})_{tr.}$
(cal/d°) | 37,291 | 37,305 | 38,733 | 39,841 |

b) terme de rotation

$$Q_r = 1,02718 \sqrt{\frac{T^3}{B^3}} \quad \text{avec } B = 5,223 \text{ cm}^{-1} \quad (49)$$

D'autre part, pour le méthane, $\sigma = 12$ (il y a douze positions possibles, toutes identiques, pour le tétraèdre que forme la molécule CH_4).

$$\text{D'où: } \left(\frac{F^{\circ}-E_0^{\circ}}{T}\right)_{rot.} = 2,2868 \times 3 \log T - 9,8076$$

et les valeurs du terme de rotation sont données par le tableau XXIII.

Tableau XXIII

| T °K | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| $-\left(\frac{F^0-E_0^0}{T}\right)_{\text{rot.}}$
(cal/d°mole) | 10,773 | 12,005 | 12,839 | 13,504 |

c) terme de vibration

Si l'on admet l'harmonicité des vibrations, Q_v est donné par la relation:

$$Q_v = \sum_i \left(\frac{1}{1 - e^{-\frac{\omega_i h c}{kT}}} \right)^{d_i}$$

où ω_i est une fréquence fondamentale de dégénérescence d_i .

Pour CH_4 , il existe quatre fréquences fondamentales (50):

$$\omega_1 = 2.914,2 \text{ cm}^{-1} \quad d_1 = 1$$

$$\omega_2 = 1.526 \text{ cm}^{-1} \quad d_2 = 2$$

$$\omega_3 = 3.020,3 \text{ cm}^{-1} \quad d_3 = 3$$

$$\omega_4 = 1.306,2 \text{ cm}^{-1} \quad d_4 = 3$$

D'autre part, nous disposons d'une table donnant la contribution à $\frac{F^0-E_0^0}{T}$ d'une fréquence ω , à

une température T (51). Dans le cas d'une dégénérescence d_i , il suffit de multiplier par d_i la valeur donnée par la table. Les résultats sont rassemblés sur le tableau XXIV.

Tableau XXIV

| T °K | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|---------|---------|---------|---------|
| $-\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\omega_1}$
(cal/d°) | 0,03025 | 0,12530 | 0,26080 | 0,41120 |
| $-2\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\omega_2}$
(cal/d°) | 0,46894 | 1,04585 | 1,61508 | 2,13432 |
| $-3\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\omega_3}$
(cal/d°) | 0,07782 | 0,33852 | 0,72078 | 1,15305 |
| $-3\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\omega_4}$
(cal/d°) | 0,98808 | 2,00604 | 2,95470 | 3,80206 |
| $-\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{vib.}}$
(cal/d°) | 1,565 | 3,516 | 5,551 | 7,501 |

d) correction de force centrifuge

Wilson a montré (52) qu'on pouvait tenir compte du défaut de rigidité de la molécule en ajoutant à $\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{total}}$ un terme en $-\rho RT$, avec $\rho = 1,72 \cdot 10^{-5}$ pour

CH_4 . D'où les valeurs de cette correction pour différentes températures:

Tableau XXV

| T °K | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|--------------------|-------|-------|-------|-------|
| ρRT (cal/d°) | 0,034 | 0,051 | 0,068 | 0,086 |

$$e) -\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{total}}$$

En additionnant les valeurs des tableaux XXII à XXV, on obtient les résultats suivants:

Tableau XXVI

| T °K | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|--|-------|-------|-------|-------|
| $-\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{cal/d}^\circ/\text{mole}}$ | 47,66 | 52,88 | 57,19 | 60,93 |
| Valeurs données par le NBS (45) | 47,65 | 52,84 | | |

Remarque: Nous avons utilisé dans nos calculs des valeurs des constantes universelles plus récentes que celles dont se sont servis les chercheurs du N.B.S.

2 - Enthalpies

$$H^\circ - E_0^\circ = 4 RT + \sum d_i H_{v_i}$$

H_{v_i} étant la contribution de la fréquence v_i à l'enthalpie.

$$\frac{H_{v_i}}{RT} = \frac{hc}{kT} \frac{\omega_i e^{-\omega_i hc/kT}}{1 - e^{-\omega_i hc/kT}}$$

La table des fonctions d'Einstein (51) donne directement la valeur de cette expression, en fonction de $\frac{\omega_i hc}{kT}$.

Il convient, de plus, d'ajouter la correction de Wilson, qui peut se mettre sous la forme:

$$H = H' + \rho RT^2$$

D'où le tableau XXVII, qui donne le résultat du calcul.

Tableau XXVII

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 | 3000 |
|--------------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $H^\circ - E_0^\circ$
(kcal/mole) | 11,56 | 21,15 | 32,07 | 43,71 | 55,77 |
| Valeur du NBS
(45) | 11,56 | 21,13 | | | |

Données thermodynamiques de NH₃

Comme pour CH₄, en admettant que l'on puisse mettre l'interaction vibration-rotation sous la forme d'une correction additive, on aura:

$$\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right) = \left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{transl.}} + \left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{rot}} + \left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{vib}} - \rho RT$$

1 - Terme de translation

Les valeurs, calculées comme pour CH₄, sont données dans le tableau XXVIII. La masse moléculaire de NH₃ est M = 17,032.

Tableau XXVIII

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| $-\left(\frac{F^{\circ}-E_0^{\circ}}{T}\right)_{\text{tr.}}$
(cal/d°/mole) | 35,470 | 37,483 | 38,912 | 40,020 |

2 - Terme de rotation

La molécule d'ammoniac étant supposée rigide, le nombre de symétrie est pris égal à 3. D'autre part, les constantes de rotation ont les valeurs suivantes:

$$A = 6,309; \quad B = 9,941 \quad (53)$$

$$\text{et} \quad Q_{\text{rot.}} = 1,02718 \sqrt{\frac{T^3}{B^2 A}}$$

Ce qui permet de calculer la contribution de la rotation pour différentes températures.

Tableau XXIX

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| $-\left(\frac{F^{\circ}-E_0^{\circ}}{T}\right)_{\text{rot}}$
(cal/d°/mole) | 12,061 | 13,270 | 14,127 | 14,791 |

3 - Terme de vibration

Du fait de sa configuration pyramidale,

la molécule d'ammoniac a une courbe de potentiel présentant deux minima. Ces minima correspondent aux deux positions de l'atome d'azote, de part et d'autre du plan des atomes d'hydrogène. En première approximation, on peut négliger la courbure de la crête de potentiel et calculer

$\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{vib.}}$ comme pour le méthane, en admettant également

l'harmonicité des vibrations. Les fréquences fondamentales sont les suivantes (54):

$$\omega_1 = 3336,7 \text{ cm}^{-1} \quad d_1 = 1$$

$$\omega_2 = 949,83 \text{ cm}^{-1} \quad d_2 = 1$$

$$\omega_3 = 3414 \text{ cm}^{-1} \quad d_3 = 2$$

$$\omega_4 = 1627,5 \text{ cm}^{-1} \quad d_4 = 2$$

ce qui conduit aux valeurs du tableau XXX.

Tableau XXX

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|--------|--------|--------|--------|
| $-\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{v_1}$ | 0,0762 | 0,0815 | 0,0868 | 0,0919 |
| $-\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{v_2}$ | 0,5040 | 0,0220 | 0,0371 | 0,0518 |
| $-\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{v_3}$ | 0,0294 | 0,1533 | 0,3564 | 0,6003 |
| $-\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{v_4}$ | 0,4019 | 0,9364 | 1,4754 | 1,9766 |
| $-\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{vib.}}$
(cal/d°mole) | 1,0326 | 2,1943 | 3,4129 | 4,6104 |

Ce calcul n'est qu'approché. En toute rigueur, on doit faire intervenir la crête de potentiel dont la hauteur a été calculée par Manning (55); elle a pour valeur 2076 cm^{-1} . Comme conséquence, le poids statistique doit être doublé pour toutes les vibrations d'énergie inférieure à 2076 cm^{-1} . D'autre part, le même auteur a montré que les niveaux v_2 ont une forte anharmonicité, et qu'il convenait de remplacer les termes $v_2 \omega_2$ pour les niveaux inférieurs par la suite des termes:

$$\begin{array}{lcl}
 v_2 = 1 & \left(\begin{array}{ll} \omega_s = 935 \text{ cm}^{-1} & d = \frac{1}{2} \\ \omega_a = 961 \text{ cm}^{-1} & d = \frac{1}{2} \end{array} \right. & * \\
 v_2 = 2 & \left(\begin{array}{ll} \omega_s = 1610 \text{ cm}^{-1} & d = \frac{1}{2} \\ \omega_a = 1870 \text{ cm}^{-1} & d = \frac{1}{2} \end{array} \right. & \\
 v_2 = 3 & \left(\begin{array}{ll} \omega_s = 2360 \text{ cm}^{-1} & d = \frac{1}{2} \\ \omega_a = 2840 \text{ cm}^{-1} & d = \frac{1}{2} \end{array} \right. &
 \end{array}$$

Pour $v_2 > 3$, on peut se contenter de prendre pour valeur du terme: $v_2 \times 949,83$.

Il n'est plus possible d'utiliser, dans ces conditions, les formules générales pour le calcul de Q_v , mais il est nécessaire de faire directement la sommation:

$$Q_v = \sum g_v e^{-\frac{E}{kT}}$$

* [On peut remplacer, ici, les deux termes par la valeur observée $941,83 \text{ cm}^{-1}$ avec $d = 1$;]

où E est égal au produit par hc de la somme des termes de vibration. Toutes les valeurs correspondant aux niveaux inférieurs au pic de potentiel seront multipliées par deux. Le nombre de symétrie doit alors être pris égal à 6 (au lieu de 3) comme si la molécule était plane (l'atome d'azote ayant la possibilité, au-delà d'une certaine énergie de vibration, de passer à travers le plan des atomes d'hydrogène). Les résultats sont les suivants:

Tableau XXXI

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Q_v | 3,201 | 4,797 | 7,025 | 9,896 |
| $-\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{vib.}}$
(cal/d°mole) | 2,312 | 3,114 | 4,872 | 4,553 |

$$4 = \left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{total}}$$

Les valeurs de $\left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{transl.}} + \left(\frac{E^0 - E_0^0}{T}\right)_{\text{rot.}}$

pour le calcul approché et le calcul rigoureux, diffèrent de la quantité $2,2868 \times 2 \times \log 2 = 1,377$ puisque σ est égal à 6 dans le second cas et 3 dans le premier. La correction de Wilson est la même ($\rho = 1,45 \cdot 10^{-5}$). Le tableau XXXII donne les valeurs obtenues, ainsi que celles données par la littérature:

Tableau XXXII

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|---|-------|-------|-------|-------|
| valeurs approchées
$-(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T})$
(cal/d°mole) | 48,59 | 52,99 | 56,51 | 59,44 |
| Valeurs rigoureuses
$-(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T})$
(cal/d°mole) | 48,50 | 52,53 | 55,59 | 58,06 |
| Valeurs données
par (47)
(cal/d°mole) | 48,63 | 53,04 | 56,56 | |

On voit que les valeurs approchées sont plus grandes que les valeurs exactes, et la différence croît avec la température. Ceci est logique puisque aux très basses températures, la crête de potentiel ne peut pas être franchie, comme si la molécule était rigide. A haute température, au contraire, tout se passe comme si l'atome d'azote pouvait traverser sans contrainte le plan contenant les atomes d'hydrogène.

Constantes d'équilibre

Nous pouvons maintenant calculer les constantes d'équilibre des réactions faisant intervenir NH_3 et CH_4 , jusqu'à 2500°K, au moyen de l'équation:

$$-R \log_e K_p = \frac{\Delta E_0^\circ}{T} + \Delta \left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T} \right)$$

Les valeurs de ΔE_0° (énergie de réaction à 0°K) ont été calculées à partir des énergies de formation à 0°K de CH_4 , N_2 , O_2 , H_2 et CO (45), HCN (56) et de

l'énergie de dissociation de NH_3 (57). Pour la réaction $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CN}$, ΔE° a été mesurée expérimentalement par Stevenson (58) (méthode par chocs électroniques) et calculée à partir du spectre ultra-violet de HCN par Herzberg (59). Les résultats sont respectivement 110,7 et 113 kcal.

Le tableau XXXIII donne les valeurs de K_p en fonction de la température pour les réactions suivantes:

- 1) $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{HCN} + 3 \text{H}_2$ $\Delta E^\circ = 56,67 \text{ kcal.}$
- 2) $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$ $\Delta E^\circ = 18,80 \text{ kcal.}$
- 3) $2 \text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2$ $\Delta E^\circ = -22,43 \text{ kcal.}$
- 4) $\text{HCN} \rightleftharpoons \text{H} + \text{CN}$ $\Delta E^\circ = 113 \text{ kcal.}$

Tableau XXXIII

| T (°K) | 1000 | 1500 | 2000 | 2500 |
|----------|--------------------------|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 1) K_p | (a) $1,59 \cdot 10^{-1}$ | $1,20 \cdot 10^4$ | $3,91 \cdot 10^6$ | $1,35 \cdot 10^8$ |
| | (b) $1,52 \cdot 10^{-1}$ | $9,53 \cdot 10^3$ | $2,46 \cdot 10^6$ | $6,73 \cdot 10^7$ |
| 2) K_p | (a) $3,14 \cdot 10^6$ | $4,23 \cdot 10^3$ | $6,56 \cdot 10^9$ | $4,17 \cdot 10^{10}$ |
| | (b) $2,85 \cdot 10^6$ | $2,66 \cdot 10^8$ | $2,60 \cdot 10^9$ | $1,03 \cdot 10^{10}$ |
| 3) K_p | $9,33 \cdot 10^{22}$ | $1,52 \cdot 10^{22}$ | $5,86 \cdot 10^{21}$ | $2,88 \cdot 10^{21}$ |
| 4) K_p | $2,02 \cdot 10^{-19}$ | $5,46 \cdot 10^{-11}$ | $9,00 \cdot 10^{-7}$ | $3,04 \cdot 10^{-4}$ |

(a) valeurs calculées à partir de

$$\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{NH}_3} \quad \text{rigoureux}$$

(b) valeurs calculées à partir de

$$\left(\frac{F^\circ - E_0^\circ}{T}\right)_{\text{NH}_3} \quad \text{approché}$$

Les constantes des réactions 1) et 2) n'interviennent que dans le calcul de température pour le cas c (chapitre VII). Les pressions partielles des molécules HCN, CH₄, NH₃ sont alors extrêmement faibles et la différence entre les valeurs des constantes d'équilibre déduites des deux séries de données thermodynamiques de l'ammoniac, ne modifie en aucune manière les conclusions.

- - - - -

C O N C L U S I O N

L'étude que nous avons entreprise sur la flamme de prémélange méthane-ammoniac-oxygène, brûlant avec un défaut d'oxygène nous a permis de préciser certains points qui n'avaient encore fait l'objet d'aucune étude.

Pour la flamme brûlant dans l'air, nous avons mis en évidence l'existence d'une zone intermédiaire qui se distingue du dard et du panache par son aspect et par son spectre. L'analyse de ce dernier, qui est analogue à celui de la flamme acide cyanhydrique-oxygène, et les dosages effectués sur les gaz prélevés dans cette zone montrent que la combustion de l'acide cyanhydrique formé dans le dard, avec l'oxygène de l'air introduit par diffusion, joue un rôle important dans cette région.

En supprimant l'influence de l'air atmosphérique, nous avons montré que la zone intermédiaire est modifiée fortement mais qu'il reste encore une région située au-delà du dard où se produit une destruction partielle de l'acide cyanhydrique, ce qui montre que la décomposition thermique de HCN intervient également dans le cône intermédiaire.

Le spectre de la flamme brûlant en absence d'air est caractérisé par la présence dans le dard des bandes de CH, NH, NH_2 , CN et OH, pour tous les mélanges étudiés, des bandes de HCO quand la teneur en méthane est importante et de celles de NO pour les proportions d'oxygène assez élevées. Nous n'avons pas observé, dans ces conditions, le système de Swan de C_2 en présence d'ammoniac.

Quant au spectre de la zone qui surmonte le dard, il est caractérisé par la présence des bandes de NH, NH₂, et CN.

Nous avons discuté les deux mécanismes possibles (excitation thermique ou chimiluminescence) pour expliquer l'émission des radicaux OH, NH et CN dans le dard et nous avons montré que le plus probable est le second. D'ailleurs, les deux mécanismes conduisent à la même conclusion en ce qui concerne la variation de l'intensité du radical CN en fonction de la teneur du mélange: elle suit la production d'acide cyanhydrique.

Les résultats obtenus ne nous permettent pas de préciser exactement le mécanisme de formation de HCN. En particulier, on ne peut dire si le radical CN intervient nécessairement comme composé intermédiaire dans la formation de HCN, ou s'il est formé exclusivement au cours de la dissociation de cette molécule. Dans toutes les flammes que nous avons étudiées, on obtient, en effet, le système violet de CN, même lorsque la production d'acide cyanhydrique est nulle (mélange stoechiométrique, par exemple).

Dans l'hypothèse où le radical CN serait formé directement à l'état excité et si d'autre part l'on ne fait intervenir que les radicaux dont on observe les spectres et les corps dont la présence apparaît indubitable (H₂ et H par exemple), on doit prendre en considération la réaction:



En effet, elle pourrait conduire à la formation des radicaux CN excités dans l'état $B^2\Sigma^+$ dont le terme électronique a pour valeur

$$T_0 = 25.752 \text{ cm}^{-1}.$$

ce qui correspond à une énergie de 90,1 kcal/mole. Cela expliquerait l'émission du système $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$.

Cette réaction pourrait être suivie, par choc triple, de :



(l'énergie de formation de HCN à partir de H et de CN étant -113 kcal.)

On ne peut cependant exclure ni la formation directe de HCN d'après les réactions:



ni les réactions suivantes:



Cependant, la réaction (5) semble peu probable; quant aux réactions (6), (7) et (8), elles conduiraient à la formation de molécules CN dans leur état électronique inférieur.

Dans la zone qui surmonte le dard, on sait qu'il se produit une décomposition partielle de HCN et qu'on observe les spectres de CN, NH et NH_2 . Nos mesures de température ayant été faites dans le dard (et dans une faible partie de la zone qui le surmonte), il n'est pas

impossible que dans la région considérée, l'excitation ait une origine thermique et que, en conséquence, les réactions (5), (6) et (7) qui produisent CN non excité, jouent un rôle important, avec, en plus:



Nous avons vu que les bandes de Swan de C_2 disparaissaient lorsque la flamme contient de l'ammoniac. Ceci pourrait être dû à une réaction des molécules C_2 excitées, avec les radicaux NH et NH_2 , puisque le nombre de chocs pendant la durée de vie de l'état excité est relativement élevé. On aurait alors des réactions du type suivant; en prenant $D(\text{C}_2) = 144 \text{ kcal.}$ (60)



Ces deux réactions dégagent suffisamment d'énergie pour produire CN ou CH à l'état excité. En effet, les énergies d'excitation électronique sont de 90,1 kcal. pour CN ($\text{B}^2\Sigma^+$) et de 81,1 kcal. pour CH ($\text{A}^2\Delta$).

Enfin, notre étude thermodynamique a montré que si l'équilibre était réalisé dans la flamme ternaire, la quantité d'acide cyanhydrique obtenu devrait être extrêmement faible, contrairement à ce qu'on observe. Nous avons discuté ces résultats au chapitre VII et examiné, en particulier, l'influence de la forme du brûleur. Nous avons conclu que la présence d'acide cyanhydrique dans les gaz émergeant de la flamme pouvait s'interpréter en supposant que la vitesse de formation de HCN est supérieure aux vitesses de combustion de NH_3 et de CH_4 , ou bien que les réactions de combustion et de décomposition de HCN ont une vitesse relativement faible.

B I B L I O G R A P H I E

- (1) M. PATRY, G. ENGEL

C.R. 231, 1950, p. 1302-4 et 1493-95

- (2) C.A. WINCKLER

Discussion Faraday Soc. 14, 1953, p. 63-70

- (3) I.P.M. ARONOVICH, B.M. MIKHAILOV

Bull. Acad. Sc. USSR, Div. Che. Sc.,
1956, 541-46

- (4) U.S.P. 2. 682. 447 (1954)

- (5) M. SUZUKI, M. KONDO, C. NAKAZATO

J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.,
74, 1952, p. 730-32

- (6) U.S.P. 2. 958.584 (1961)

- (7) T.K. SILLAWOOD, E.R. GILLIBAUD, S.W. ING Jr.

Ind. Eng. Chem., 52, 1960, p. 601-04

- (8) K. PETERS, H. KÜSTER

Brennstoff Chemie, 7, 1931, p. 122-27

- (9) L. ANDRUSSOW

Z. Ang. Chem., 37, 1935, p. 593-95

(10) A.C. Mc. KINNIS

USP 2. 596.421 (1952)

2. 620 259 (1952)

2. 763.532 (1956)

(11) L. ILOSVAY

Bull. Soc. Chim. Fr. 3^e série, 2, 1889,
p. 737

(12) G. PARISOT

Thèse d'Ingénieur-docteur, Lyon 1958

J. JANIN, G. PARISOT, A. GAVARINI

C.R. 245, 1957, p. 837-39

J. JANIN, G. PARISOT

J. Phys. 19, 1958, p. 83-85 S

(13) A. GAVARINI

Thèse de 3^e cycle, Lyon (1958)

J. JANIN, A. GAVARINI

J. Phys. 20, 1959, p. 60-63 S

(14) B. DOMANSKI

Thèse d'Université, Lyon (1957)

(15) G.W. JONES, E.S. HARRIS, W.E. MILLER

U.S. Bur. Mines Techn. Paper, n°544, 1933

(16) R. MIHAIL

Chem. Tech. ,9, 1957, p. 344-49

(17) W. PAYMAN, R.V. WHEELER

Fuel, 8, 1929, p.4

(18) A.G. WHITE

J. Chem. Soc., 1922, p. 2561

(19) W. PAYMAN

J. Chem. Soc. 1919, p. 1436

H.H. FRANCK, G. DÖRING

Z. Angew. Chem., 44, 1931, p. 273

(20) J. JANIN, H. MATHAIS

Commun. Colloq. Spectroscopicum Intern. IX
Lyon, 1961, p. 274-81

(21) G. FANNETIER, A.G. GAYDON

C.R., 225, 1947, p. 1300-02

A.G. GAYDON

The Spectroscopy of Flames, Chapmann and
Hall, London, 1957

(22) F. ROSSLER, H. BERHENS

Rapport D.E.F.A.- L.R.S.L., n° 16/49, 1949

G. FALLETIER, J. L. LAFITE, A. L. LAFITE

Bull. Soc. Chim. Fr., 9, 1953, p. 842

(24) L. COHEN, P. SIMPSON

J. Appl. Chem., 7, 1957, p.413-18

(25) G. DEJARDIN, D. CAVASSILAS

Rev. Opt., 17, 1938, p. 41-60

(26) H.G. WOLFHARD, W.G. PARKER

Proc. Roy. Soc., 62 A, 1949, p. 722-30
65 A, 1952, p. 2-19

(27) P. BARRET

Thèse, Paris, 1952, p. 62-64

(28) G. RIBAUD

Traité de Pyrométrie Optique, Ed. Rev. Opt.
Paris, 1931, p. 448

(29) P. AUSLOOS, A. Van TIGGELEN

Bull. Soc. Chim. Belge, 61, 1952, p. 569-94

(30) G.H. DIEKE, H.M. CROSSWHITE

Bumblebee Series Report n°87, Johns Hopkins
University, 1948

(31) A. FORTIER

(32) H. KAYSER

Tabelle der Schwingungszahlen, S. Hirzel,
Leipzig, 1925

(33) M.M. SMIT-MIESSEN, J.L. SPIER

Physica, 9, 1942, p. 198

(34) J. WEINARD

A. d'Astrophys. , 18, 1955, p. 334

(35) R.C. JOHNSON

An Introduction to molecular spectra,
Methuen, London, 1949, p. 196

(36) R.C. JOHNSON

Op. cit., p. 152

(37) G.W. FUNK

Z. Phys., 96, 1935, p. 787

(38) A. BUDÓ

Z. Phys., 96, 1935, p. 219
98, 1936, p. 437

(39) P. NOLAN, F.A. JENKINS

Phys. Rev. 50, 1936, p. 943

(40) A.M. BASS, H.P. BROIDA

N.B.S. Circular 541, 1953

(41) L.T. EARLS

Phys. Rev., 48, 1935, p. 423-4

(42) A.G. GAYDON, H.G. WOLFARD

Flames, their structure, radiation and temperature, Chapman and Hall, London 1953, p. 262-271

(43) B. LEWIS, G. Von ELBE

J. Chem. Phys., 11, 1943, p. 75

(44) B. LEWIS, G. Von ELBE

Combustion, Flame and explosions of gases, Academic Press, New-York, 1951, p. 742

(45) F.D. ROSSINI

Selected Values of Properties of Hydrocarbons
NBS Circular 461, (1947)

(46) B.J. Mac BRIDE, S. GORDON

J. Chem. Phys., 35, 1961, p. 2198

(47) P. PASCAL

Nouveau Traité de chimie minérale, Tome X,
Masson & Cie, Paris, 1956, p. 80

(48) G. HERZBERG

Molecular Spectra and Molecular Structure II
Van Nostrand Company, 1962, p. 501

(49) W.H.J. CHILDS

Proc. Roy. Soc. 153, 1936, p. 555

(50) G. HERZBERG

Op. cit. p. 307

(51) Tables of Einstein Functions

NBS Monograph 49, (1962)

(52) E.B. WILSON

J. Chem. Phys. 4, 1936, p. 526

(53) H.Y. SHENG, E.F. BARKER, D.M. DENNISON

Phys. Rev. 60, 1941, p. 786

(54) G. HERZBERG

Op. cit. p. 295

(55) M.F. MANNING

J. Chem. Phys. 3, 1936, p. 136

(56) A.R. GORDON

J. Chem. Phys. 5, 1937, p. 30

(57) A.G. GAYDON

Dissociation Energies, Chapman and Hall
London 1953

(58) D.P. STEVENSON

J. Chem. Phys. 18, 1950, p. 1347

(59) G. HERZBERG

Can. J. Phys. 8, 1957, p.842-79

(60) L. BREWER, W.T. HICKS, C.H. KRIKORIAN

J. Chem. Phys. 36, 1962, p. 182

- - - - -

DEUXIEME THESE

- - - - -

Propositions données par la Faculté

" SPECTRES MOLECULAIRES DES COMETES "

Vu :

Les Membres du Jury ,

M.M. J. JANIN

J. COLONGE

M. DUFAY

Vu et approuvé :

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

J. BRACONNIER

Vu et accordé le permis d'imprimer:

Lyon , le 10 juin 1963

Le Recteur ,

Président du conseil de l'Université ,

P. LOUIS

